Phys. Lab.

Oberlin
MAR 26 1925
Not to be Drawn

Physikalische Zeitschrift

begründet von E. Riecke und H. Th. Simon

vereinigt mit dem

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

begründet von Johannes Stark

Herausgeber:

Prof. Dr. **P. Debye**, Prof. Dr. **F. Harms** und Prof. Dr. **R. Seeliger**

Die Physikalische Zeitschrift erscheint monatlich zweimal im Umfange von drei bis vier Bogen und wird vierteljährlich für Goldmark 11.20 postfrei geliefert. Für das Ausland beträgt der Preis $ 3.— vierteljährlich. Für die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft im Inland Goldmark 9.20, im Ausland $ 2.60. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung sowie die Verlagsbuchhandlung entgegen. Anzeigen werden für die einmal gespaltene Millimeterzeile mit Goldmark —.30, Beilagen mit Goldmark 60.— berechnet.

Alle Manuskripte und darauf bezügliche Zuschriften sind an Prof. Dr. F. Harms, Würzburg, Bismarckstr. 1, zu senden, mit Ausnahme der zusammenfassenden Berichte, deren Redaktion Prof. Dr. R. Seeliger, Greifswald, Loitzerstr. 43, führt. Büchersendungen und Anzeigen-Aufträge direkt an den Verlag.

No. 4. 15. Februar 1925. No. 680. Printed in Germany. 26. Jahrgang.

INHALT:

E. Lohr, Gustav Jaumann.

Originalmitteilungen:

O. Redlich, Zur Theorie der elektrolytischen Leitfähigkeit.
A. Goetz, Die glühelektrische Elektronenemission bei Umwandlungs- und Schmelzpunkten.
J. Kudar, Die Quantentheorie und die Rotverschiebung der Spektrallinien.
M. v. Schwarz, Ein scheinbar widersinniger (rätselhafter) Fliehkraftversuch.
A. Glaser, Über eine neue Erscheinung am Diamagnetismus der Gase.

Zusammenfassende Berichte:

R. Mecke, Bandenspektra.

Nachtrag:

W. Dällenbach, E. Gerecke und E. Stoll, Nachtrag zu „Vorgänge an negativ geladenen Sonden und an Teilchen, die in Gasentladungen suspendiert sind".

Besprechungen

J. Plassmann, Die Milchstraße.
A. Koerts, Atmosphärische Störungen in der drahtlosen Nachrichtenübermittlung.
H. v. Sanden, Praktische Analysis.
J. J. Thomson, The Electron in Chemistry.
W. Skirl, Wechselstrom- und Leistungsmessungen.
G. Gehlhoff, Lehrbuch der technischen Physik.

Personalien.

VERLAG VON S. HIRZEL IN LEIPZIG

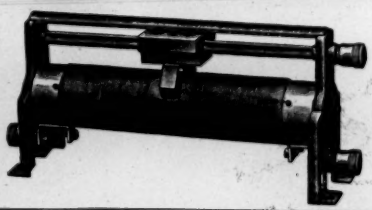
Spindler & Hoyer G. m. b. H.

Mechanische und optische Werkstätten

Göttingen 3.

Apparate für luftelektrische
und radioaktive Messungen
Erdbebenregistrierapparate
Normalbatterien
Kondensatoren
Mikrowage
Quarzfadenelektroskop
nach Wiechert
(siehe Abbildung).

PHYWE-**Gleitwiderstände**



Absolut zuverlässig
Denkbar einfach — Unerreicht billig
Verlangen Sie Liste PZW.

Physikalische Werkstätten A.-G.
Göttingen

Wagen und Gewichte

mit höchster Empfindlichkeit in hochfeiner Ausstattung

Analysenwagen **Apothekerwagen**
Mikrowagen **Präzisionswagen**

Kaufen Sie keine Wage ohne die Sartorius-Reitersicherung
Geschützt durch D. R. P. 402191

Katalog „Präzis 9" kostenfrei

SARTORIUS-WERKE A.-G., GÖTTINGEN
Gegr. 1870 Telefon Nr. 129 Telegr.-Adr.: Sartoriuswerke

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

No. 4. 15. Februar 1925. Redaktionsschluß für No. 6 am 5. März 1925. 26. Jahrgang.

INHALT:

E. Lohr, Gustav Jaumann. S. 189.

Originalmitteilungen:

O. Redlich, Zur Theorie der elektrolytischen Leitfähigkeit. S. 199.

A. Goetz, Die glühelektrische Elektronenemission bei Umwandlungs- und Schmelzpunkten. S. 206.

J. Kudar, Die Quantentheorie und die Rotverschiebung der Spektrallinien. S. 207.

M. v. Schwarz, Ein scheinbar widersinniger (rätselhafter) Fliehkraftversuch. S. 211.

A. Glaser, Über eine neue Erscheinung am Diamagnetismus der Gase. S. 212.

Zusammenfassende Berichte:

R. Mecke, Bandenspektra. S. 217.

Nachtrag:

W. Dällenbach, E. Gerecke u. E. Stoll, Nachtrag zu „Vorgänge an negativ geladenen Sonden und an Teilchen, die in Gasentladungen suspendiert sind". S. 237.

Besprechungen:

J. Plassmann, D. Milchstraße. S. 237.

A. Koerts, Atmosphärische Störungen in der drahtlosen Nachrichtenübermittlung. S. 237.

H. v. Sanden, Praktische Analysis. S. 238.

J. J. Thomson, The Electron in Chemistry. S. 239.

W. Skirl, Wechselstrom- und Leistungsmessungen. S. 239.

G. Gehlhoff, Lehrbuch der technischen Physik. S. 240.

Personalien. S. 240.

Gustav Jaumann.

Ein Nachruf von E. Lohr.

Alle, die den kräftigen, lebens- und schaffensfrohen Mann kannten, erschütterte die so ganz unerwartete Nachricht von dem am 21. Juli 1924 eingetretenen Tode Gustav Jaumanns. — Als warmer Naturfreund, mit außergewöhnlichen botanischen, mineralogischen und geologischen Interessen und Kenntnissen, suchte und fand er seine Erholung mit Vorliebe in den Bergen, und so hatte er auch in diesem Sommer mit seiner Frau und seinen beiden Söhnen eine Gebirgswanderung unternommen, die ihn in die Ötztaler Alpen führte. — Während des Überganges von Gurgel nach Vent, inmitten von Schnee und Eis, hat ihn ein Herzschlag hinweggerafft, sein sterblich Teil wurde am 23. Juli in Vent begraben. — Dieses Sterben in erhabener Gletscherwelt, fern von dem Lärmen des Alltags, schließt harmonisch ein Leben ab, das äußerlich bescheiden und doch voll bewußter innerer Größe, schlicht und weltabgewandt dahinfloß. Gustav Jaumann wurde am 18. April 1863 in Karánsebes als Sohn des Oberkriegskommissärs Josef Jaumann geboren, er besuchte die Oberrealschule in Prag und studierte dann Chemie an den Technischen Hochschulen in Prag und Wien. — Trotz seines starken technischen Interesses lag seine eigentliche Begabung doch auf rein wissenschaftlichem Gebiete. — Mit intuitiver Sicherheit erkannte er eines Tages seine Lebensaufgabe, und ohne zu zögern begann er 1884 seine Studien an der Universität Prag von neuem, trotzdem er hierzu zunächst die Gymnasialmatura nachzutragen hatte. — Dort zogen ihn alsbald Ernst Machs Vorlesungen

in ihren Bann, dessen Naturauffassung seiner eigenen Denkweise kongenial war, seine Schüchternheit überwindend schrieb er an seinen Lehrer einen langen Brief über physikalische Probleme. — Mach erkannte sofort die hervorragende physikalische Begabung seines Schülers und machte ihn schon 1885 zu seinem Assistenten, wodurch dem Unbemittelten die Weiterverfolgung seines Zieles ermöglicht wurde. — In seinen ersten wissenschaftlichen Arbeiten (1887 und 1888) beschäftigt sich Jaumann mit der Verbesserung des W. Thomsonschen Schutzringelektrometers, das er zuerst durch Trifilarsuspension der mit einem Magnetstabe fest verbundenen Kollektorplatte, dann den Magnetstab vermeidend, indem er dessen Direktionskraft durch einen zweiten entgegengekuppelten Trifilar ersetzt, für kontinuierliche Ablesung einrichtete. — Die zweite Form wird erst 1892 genauer durchgearbeitet und praktisch ausgeführt. Dieses Elektrometer in seiner ersten Form benutzt Jaumann in den beiden folgenden, ebenfalls 1888 erschienenen Arbeiten über den Einfluß rascher Potentialänderungen auf den Entladungsvorgang und über die Glimmentladung in Luft von normalem Drucke. — Auf Grund dieser beiden, auch heute noch interessanten, umfangreichen Experimentaluntersuchungen gelangt er zu dem Schlusse, daß das Entladungspotential nicht nur von der Potentialverteilung des Entladungsfeldes, sondern auch von der Geschwindigkeit abhängt, mit der sich diese Potentialverteilung im Augenblicke der Entladung ändert. — Von der Funkenentladung ausgehend, dehnt er, durch das Ergebnis seiner Versuche in seiner Überzeugung bestärkt, diesen Satz auf alle Formen der Gasentladung aus. — Auch die Hertzsche Wirkung des Lichtes auf die Entladung deutet Jaumann im Sinne seines Entladungsgesetzes und sagt den Ausfall des Elster- und Geitelschen Experimentes über die Wirkung polarisierten Lichtes schon 1892 voraus (siehe Wanka, „Ein neues Entladungsexperiment", Mitt. d. Deutschen math. Ges. in Prag 1892). — Schon diese Jugendarbeiten teilen das Schicksal, welches später dem Schaffen dieses Forschers leider in immer steigendem Maße zuteil wurde, sie erfahren fast nur Widerspruch und Ablehnung. — Jaumann hat an seinem Entladungsgesetz stets festgehalten, immer wieder spricht er von ihm und widmet ihm, veranlaßt durch die von verschiedenen Seiten erhobenen Einwände, noch eine eigene Experimentaluntersuchung „Inkonstanz des Funkenpotentials (1895). — Er betont, daß man, um den Einfluß der elektrischen Kraftschwankungen nachzuweisen, unbedingt dafür sorgen müsse, daß nicht unbeabsichtigte Kraftschwankungen, wie sie z. B. durch Fünkchen an Kontaktfehlern entstehen, dauernd vorhanden seien, und richtet seine Versuche dementsprechend ein. — Bei sorgfältiger Vermeidung aller Kraftschwankungen erhält er bis zu 400 Prozent höhere Entladungspotentiale. — Er bemerkt ferner die Verspätung der Entladung sowie auch eine Verspätung der exzitierenden Wirkung der Kraftschwankungen und schließt, daß die Exzitation nicht unmittelbar den Funken, sondern einen Vorprozeß auslöst.

Im April 1890 wurde er zum Doktor der Philosophie promoviert und habilitierte sich noch im Oktober des gleichen Jahres an der deutschen Universität in Prag. — Nachdem er 1890 gemeinsam mit Mach einen Grundriß der Naturlehre für Mittelschulen verfaßt und 1891 eine neue Methode zur Bestimmung der Lichtgeschwindigkeit mittels eines rotierenden Halbundulationsblättchens bei Verwendung linear polarisierten Lichtes angeregt hatte, folgt 1892 seine erste theoretische Arbeit „Versuch einer chemischen Theorie auf vergleichend physikalischer Grundlage". Sie beginnt mit den Worten: „Im Folgenden findet man die Darstellung einer Theorie, welche vielleicht mit Vorteil an Stelle der Atomlehre verwendet werden kann." Im Sinne der von

Mach angeregten vergleichenden Physik sucht Jaumann die chemischen Erscheinungen durch prinzipielle Analogien mit anderen, physikalischen Erscheinungsgebieten zu verstehen. Er hat später diese Arbeit selbst als einen verfrühten Versuch bezeichnet, sie ist aber ungemein geistvoll, allerdings auch unerhört kühn. Im gleichen Jahre publizierte er seine ersten qualitativen Beobachtungen über das Auftreten von Interferenzflächen in dem blauen Kathodenlicht. Mit seiner Überzeugung von der undulatorischen Natur der Kathodenstrahlen — er hat die Elektronentheorie der Kathodenstrahlen gelegentlich einmal eine barbarische Vorstellung genannt — stand er damals noch keineswegs allein, auch E. Wiedemann, H. Hertz, H. v. Helmholtz u. a. neigten dieser Auffassung zu. Jaumann nahm an, daß es sich um longitudinale elektrische Wellen handle, welche unmittelbar durch die starken Potentialschwankungen an den Elektroden angeregt werden. Er fand inmitten zwischen zwei von derselben Influenzmaschine angeregten Kathoden eine helle Interferenzfläche, während sich keine Andeutung einer solchen zeigte, wenn die Kathoden von zwei verschiedenen Maschinen erregt wurden. Nachdem er 1897 eine automatisch wirkende Quecksilberluftpumpe konstruiert hatte, nimmt er die Interferenzversuche 1897 und 1898 neuerlich auf und findet, wenn die beiden Kathoden mit Schwingungen von entgegengesetzter Phase versorgt werden, statt der hellen eine dunkle Interferenzfläche. Er zeigt, daß sich diese Interferenzflächen durch Einführung von Unsymmetrien des Widerstandes, der Selbstinduktion oder der Kapazität in die Zuleitungen zu den beiden Kathoden stetig verschieben lassen. Bei starker Unsymmetrie verschwindet die Interferenzfläche in einer Kathode, und bei weiterer Steigerung der Unsymmetrie tritt eine neue aus der anderen Kathode heraus. Das Auftreten dieser Interferenzflächen hängt wesentlich von den Anregungsbedingungen (direkte Anregung durch eine Funkenstrecke, magnetische oder elektrische Koppelung) und von dem Gasdrucke ab. Die helle Interferenzfläche erscheint leichter bei starker Anregung und niedrigerem Druck (etwa 0,5 mm), die dunkle bei schwächerer Anregung und höherem Druck (etwa 1,2 mm). Auf Einzelheiten der vielfach variierten Versuche und Rechnungen kann hier natürlich nicht eingegangen werden.

Im Juni 1893 wurde Jaumann zum a. o. Professor der Experimentalphysik und Physikalischen Chemie an der deutschen Universität in Prag ernannt, welche Lehrkanzel er bis zu seiner 1901 erfolgten Berufung als o. ö. Professor der Physik an die deutsche Technische Hochschule in Brünn innehatte.

1894 arbeitet er theoretisch über den Ablauf der Lichtemission und erklärt, sowie E. v. Lommel (1877), aber unabhängig von diesem, die Verbreiterung der Spektrallinien durch die Dämpfung der emittierenden Schwingungen. Weiter nimmt er an, daß diese gedämpften Schwingungen nicht durch zufällige Impulse, sondern durch den kontinuierlichen Einfluß eines periodischen Vorganges exzitiert werden und versucht so den Aufbau der Banden und Serien zu verstehen. 1895 erscheint seine Abhandlung über longitudinales Licht, welche den eigentlichen Ausgangspunkt seines späteren theoretischen Schaffens bildet.

Die Kathodenstrahlen hält Jaumann schon zufolge der Art ihrer Anregung für longitudinale elektrische Wellen. Um solche Wellen zu ermöglichen, muß er die Maxwellschen Gleichungen abändern. Er erkennt klar, daß diese Differentialgesetze nicht linear bleiben dürfen, da die meisten höheren elektrischen Erscheinungen einen entschieden nicht superpositorischen Charakter haben. Die nächstliegende Annahme, welche sich auch vorzüglich bewährte, war die, daß die elektrische und magnetische Konstante, also ε und μ, durch elektrische Vorgänge geändert werden können. Er schreibt demgemäß die Fluxionsglieder der Maxwell-

schen Gleichungen zunächst in der Form $\frac{\partial(\varepsilon \mathfrak{e})}{\partial t}$ bzw. $\frac{\partial(\mu \mathfrak{m})}{\partial t}$ und nimmt an, daß ε und μ von irgendeiner skalaren, stofflichen Zustandsvariablen σ abhängen. Da somit die vektorischen Schwingungen von einer skalaren begleitet werden, nimmt er in Analogie zur Akustik weiter an, daß diese neue stoffliche Variable selbst einem Differentialgesetze von dem Typus der Kontinuitätsgleichung (Dichtegleichung) gehorchen solle. Diese Grundgedanken bleiben auch für die spätere Weiterentwicklung der Theorie der Longitudinalstrahlen maßgebend. Die spezielle Form der Gleichungen hat aber im Laufe der Zeit mannigfache Wandlungen durchgemacht. Eine der Hauptsache nach vollendete Gestalt erlangten die Differentialgesetze dieses Gebietes erst in der 1908 publizierten elektromagnetischen Theorie, nachdem Jaumann besonders auch die energetischen Fragen seiner Theorie hinreichend geklärt hatte. Schon 1907 prägte er die exakte Differentialform des Energieprinzips:

$$\frac{\partial E}{\partial t} + \operatorname{div} \mathfrak{s} = 0,$$

(E gesamte Energiedichte, $\mathfrak{s}$ gesamter Energiefluß)

ohne aber vorerst die Tragweite und fundamentale Bedeutung dieser Form vollständig zu überblicken. Er war sich aber sofort darüber klar, daß die physikalischen Prinzipien Gesetze über die Form der Nahewirkungsgleichungen seien und daß darin ihr großer heuristischer Wert liege. Jaumanns Interesse war zuerst den chemischen Erscheinungen zugewandt gewesen, und er hatte, von der Überlegung ausgehend, daß Schwingungserscheinungen die zugrunde liegenden Differentialgesetze klarer erkennen lassen als langsam verlaufende Vorgänge, nach chemischen Schwingungen gesucht. Demgemäß nahm er nun, angeregt durch Machs chemische Lichttheorie, an, daß die Veränderungen von ε und μ durch chemische Schwingungen bedingt seien, später erst bezeichnete er diese Zustandsvariablen σ und τ, allgemeiner als stoffliche, da für die eigentlich chemischen Erscheinungen andere Variable verantwortlich wurden. Neben den elektrostofflichen Schwingungen der Longitudinalstrahlen sollten auch stoffliche, oder wie er sie ursprünglich nannte, chemische Eigenschwingungen möglich sein, da nach seiner Auffassung ionisierte Gase dadurch ausgezeichnet sind, daß sich in ihnen lebhafte stehende stoffliche Eigenschwingungen etabliert haben. Es mußte also periodische Umsetzungen zweier verschiedener stofflicher Energieformen ineinander geben. Die Differentialgesetze, wie sie der Behandlung dieses Gebietes in der „Physik der kontinuierlichen Medien“ (1918) zugrunde gelegt werden, sind durch die Berücksichtigung aller angeführten Momente entstanden, es sei mir gestattet, diese für Jaumanns theoretisches Schaffen charakteristischen Gleichungen hier anzuschreiben:

$$\varepsilon \frac{\partial \mathfrak{e}}{\partial t} + \frac{1}{2} \mathfrak{e} \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + \nabla(a\sigma + b\tau) = c_0 \operatorname{rot} \mathfrak{m},$$

$$\mu \frac{\partial \mathfrak{m}}{\partial t} + \frac{1}{2} \mathfrak{m} \frac{\partial \mu}{\partial t} = -c_0 \operatorname{rot} \mathfrak{e},$$

$$e \frac{\partial \sigma}{\partial t} + c\sigma + r\tau + a \operatorname{div} \mathfrak{e} = 0,$$

$$m \frac{\partial \tau}{\partial t} + x\tau + s\sigma + b \operatorname{div} \mathfrak{e} = 0,$$

a, b, e, m, c, x, r, s sind Materialkonstante, ε und μ Funktionen (genähert lineare Funktionen von σ und τ). Die Energiegleichung wird gewonnen, indem die Differentialgesetze der Reihe nach mit $\mathfrak{e}$, $\mathfrak{m}$, σ, τ multipliziert und dann addiert werden. Verschwinden die Dämpfungskonstanten c und x und ist $r + s = 0$, so treten keine Wärmeproduktionen auf, das Gleichungssystem ist dann schon in sich energetisch geschlossen. Die Glieder $\frac{1}{2} \mathfrak{e} \frac{\partial \varepsilon}{\partial t}$, $\frac{1}{2} \mathfrak{m} \frac{\partial \mu}{\partial t}$ sowie $\nabla(a\sigma + b\tau)$ werden vom Energieprinzip gefordert, das letztgenannte Glied liefert zusammen mit den

Gliedern $a \operatorname{div} \mathfrak{e}$, $b \operatorname{div} \mathfrak{e}$ der stofflichen Gleichungen bei der Bildung der Energiegleichung die Divergenz des elektrostofflichen Energieflusses $\mathfrak{e}(a\sigma + b\tau)$, welcher für die Longitudinalstrahlen charakteristisch ist. Statt eines stofflichen Gleichungspaares müssen der Anzahl der Eigenschwingungen entsprechend meist mehrere, formal analoge Gleichungspaare mit verschiedenen Materialkonstanten berücksichtigt werden, was ohne jede Schwierigkeit möglich ist. Sind die Schwingungsamplituden klein, so lauten die beiden elektromagnetischen Differentialgesetze in starken statischen Feldern $\mathfrak{e}_0$, $\mathfrak{m}_0$ genähert:

$$\varepsilon_0 \frac{\partial \mathfrak{e}}{\partial t} + \frac{1}{2} \mathfrak{e}_0 \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + \nabla(a\sigma + b\tau) = c_0 \operatorname{rot} \mathfrak{m},$$

$$\mu_0 \frac{\partial \mathfrak{m}}{\partial t} + \frac{1}{2} \mathfrak{m}_0 \frac{\partial \mu}{\partial t} = -c_0 \operatorname{rot} \mathfrak{e}.$$

Integriert man das Gleichungssystem etwa durch ebene Wellen, so ergibt sich die Fortpflanzung der Transversalwellen wie bei Maxwell, außerdem können sich aber auch elektrostoffliche Longitudinalwellen ausbreiten (sie besitzen übrigens in transversalen statischen Feldern auch transversale Komponenten), deren Fortpflanzungsgeschwindigkeit von $n \cdot \mathfrak{e}_0$ abhängt, wenn n die Fortpflanzungsrichtung der Welle anzeigt. Je nach der Lage der Frequenz zu den stofflichen Eigenschwingungen und je nachdem $n \cdot \mathfrak{e}_0$ positiv oder negativ ist, werden diese Wellen im elektrischen Felde positiv oder negativ gedämpft. Nur die negativ gedämpften erlangen hinreichend starke Amplituden, nur sie werden „emittiert", wodurch der Artunterschied der Kathodenstrahlen einerseits, der Kanal- und Anodenstrahlen andererseits bedingt wird. Aus der Abhängigkeit der Fortpflanzungsgeschwindigkeit von $n \cdot \mathfrak{e}_0$ folgt sofort eine elektrostatische Ablenkung der Longitudinalstrahlen dann, wenn entweder die Wellenflächen gekrümmt oder das Feld $\mathfrak{e}_0$ inhomogen ist. Das Vorzeichen der Ablenkung hängt dabei von der Form der Wellenflächen und des Feldes ab. Berücksichtigt man auch die zeitlichen Mittelwerte der Glieder, welche in den Schwingungsvariablen von zweiter Ordnung sind, so ergibt sich zunächst ein die Longitudinalstrahlen begleitender, kohärenter Ladungsstrom ($\operatorname{rot} \mathfrak{m}$), ferner auch eine elektrostatische und magnetische Ablenkung ebener Wellen im homogenen Felde dadurch, daß zufolge der Wellen ein zeitlich konstanter elektrischer Wirbel auftritt, welcher das ursprünglich homogene elektrostatische Feld inhomogen macht. Diese Andeutungen müssen hier genügen. Erwähnt sei nur noch, daß die Lumineszenzerscheinungen der Longitudinalstrahlen nach der Jaumannschen Theorie durch die stofflichen Schwingungen bedingt werden.

Die Arbeit über longitudinales Licht verwickelte Jaumann in eine Polemik mit H. Poincaré, der die Jaumannsche Arbeit zwar als „un Travail rempli de vues ingénieuses" bezeichnete, aber behauptete, daß aus ihr, d. h. aus der damaligen Form der Theorie sich ergebe, daß die Kathodenstrahlen den elektrischen Kraftlinien folgen müßten und vom Magnetfelde nicht abgelenkt würden. Jaumann gab nur zu, daß bei Abwesenheit einer magnetischen Kraft der axiale (rein longitudinale) Teil der Kathodenstrahlen mit Annäherung den elektrostatischen Kraftlinien (im negativen Sinne) folgen müsse. Den merklich geradlinigen Verlauf der K-Strahlen (Kathodenstrahlen) deutete er als eine „Selbststreckung" dieser Strahlen, indem sie sich zufolge ihrer ladenden Wirkung das für ihre Ausbreitung günstigste Feld jeweils selbst erzeugen. Eine äußere elektrostatische Kraft muß diese Einstellung stören und so zumindest eine vorübergehende Ablenkung der K-Strahlen bewirken. Sie wird umso leichter und deutlicher beobachtbar sein, je schwächer der K-Strahl und damit auch sein Streckungsbestreben ist. Von solchen theoretischen Überlegungen ausgehend hat Jaumann 1896 die elektrostatische Ablenkbarkeit der K-Strahlen entdeckt. Er fand bei seinen Versuchen,

daß die K-Strahlen durch eine von außen genäherte positive Ladung vorübergehend abgestoßen, durch eine negative Ladung vorübergehend angezogen werden. Dieses vom Standpunkte der Elektronentheorie beurteilt falsche Vorzeichen, macht der Jaumannschen Theorie, wie wir gesehen haben, keine Schwierigkeit. Gerade die kurze Dauer der ganzen Erscheinung zeigt nach Jaumann, daß die von ihm beobachtete Ablenkung nicht durch sekundäre Wirkungen vorgetäuscht sei, was bei Dauerablenkungen mit Innenelektroden viel eher zu befürchten wäre. Seine Theorie in ihrer späteren Fassung erklärt, wie schon angedeutet wurde, auch die normale Ablenkung parallelstrahliger Kathoden- und Kanalstrahlen. 1900 publiziert er eine Arbeit „Zur Theorie der Lösungen", in welcher er von der elektromotorischen Wirkung der Kreuzgefälle ($\nabla\alpha \times \nabla\beta = \varkappa \operatorname{rot} \mathfrak{e}$) ausgeht, wie sie zufolge der rapiden Eigenschaftsänderungen in den Grenzschichten, innerhalb jenes ungemein dünnen Ringes, längs welchem drei Körper zusammenstoßen, auftreten müssen. Er behandelt eingehend die elektromotorische Kraft der Konzentrationsunterschiede in elektrolytischen Lösungen, die Hittorfsche Überführung, ferner die Diffusion, speziell die elektrolytische Diffusion, sowie die Erscheinungen des osmotischen Druckes. Die Ansätze dieser Arbeit, sowie die geistvollen und sehr klaren Untersuchungen über die Wärmeproduktion in zähen Flüssigkeiten (1902), werden in seinen späteren umfassenden Arbeiten verwertet und weiterentwickelt. 1902 waren seine, noch in Prag gehaltenen, leichtfaßlichen Vorlesungen über Elektrizität und Licht in Buchform erschienen, schon im Herbst 1901 aber hatte er seine neue Lehrtätigkeit in Brünn begonnen. Hier schrieb er zunächst ein äußerst originelles Lehrbuch „Die Grundlagen der Bewegungslehre von einem modernen Standpunkte aus dargestellt" (1905), in welchem er auf den Kraftbegriff völlig verzichtet und dafür mit den Begriffen der „Beschleunungen", „Gegenbeschleunungen", „inneren Beschleunungen" arbeitet. Er macht in diesem Buche ansgiebigsten Gebrauch von der Vektor- und Dyadenrechnung in der Gibbsschen Form, die er durch wertvolle Beiträge bereichert und wohl als einer der Ersten in den normalen Vorlesungsbetrieb aufgenommen hat. Die Arbeit an diesem Buche und die intensive Beschäftigung mit der Dyadenrechnung wirkten klärend und befruchtend auf die Weiterentwicklung seiner Theorien. Während Gibbs das dyadische Produkt als einen symbolischen Operator betrachtet, stellt Jaumann das Prinzip der physikalischen Realität der Dyaden auf und erkennt, daß ε und μ bzw. die stofflichen Variablen σ, τ, im allgemeinen auch in isotropen Körpern Dyaden sein müssen. Er wendet sich zunächst (1905 und 1906) den elektromagnetischen Vorgängen in bewegten Medien zu und es ist für seine Arbeitsweise charakteristisch, daß er dabei nicht von der Faradayschen Induktion oder irgendwelchen Annahmen über die ponderomotorischen Kräfte, sondern von der Kundtschen Doppelbrechung in rasch deformierten Flüssigkeiten ausging. Er führt dementsprechend in die Differentialgesetze der stofflichen Variablen Glieder von der Form $n \nabla, \mathfrak{v}$ ein, wo $\nabla, \mathfrak{v}$ eine allgemeine, symmetrische dyadische Derivation des Geschwindigkeitsvektors $\mathfrak{v}$ bedeutet, Translation und Rotation sollen überhaupt keinen direkten Einfluß üben. Die Jaumannsche Theorie hat auch auf diesem Gebiete originelle Leistungen aufzuweisen, wie z. B. die Erklärung der Reibungs- und Piezoelektrisierung, ferner Ansätze zu einer Theorie der Elastizität und der Zähigkeit, welche später erfolgreich weiterentwickelt werden. Als Ganzes konnte diese Theorie, welche z. B. gezwungen war, dieselben Differentialgesetze je nach dem zu behandelnden Problem verschiedenen Bezugssystemen zuzuordnen (Prinzip der indifferenten, starren Abschlußschale) nicht

befriedigen[1]). Weitaus erfolgreicher war Jaumann in der weiteren Ausgestaltung seiner Theorie für ruhende Medien, wie sie sich in seiner „Theorie der Strahlungen in starken elektromagnetischen Feldern" (1907) und in der, von der Wiener Akademie der Wissenschaften preisgekrönten Arbeit „Elektromagnetische Theorie" (1908) verfolgen läßt. Der entscheidende Schritt bestand darin, daß nun auch die Glieder a div e, bzw. b div e durch allgemeine dyatische Derivationen von der Form $a\nabla$, e bzw. $b\nabla$, e ersetzt wurden; zu denen dann noch entsprechende Derivationen des magnetischen Vektors hinzukamen. Nun wurden auch die transversalen elektromagnetischen Wellen von dyadischen, stofflichen Wellen begleitet und es ergab sich sofort auf die natürlichste Weise eine Theorie der Dispersion, für welche die stofflichen Eigenschwingungen verantwortlich waren, ferner die elektrische Doppelbrechung, die magnetische und die natürliche Drehung der Polarisationsebene, eine Theorie des Zeemaneffektes usf. Mit den an die elektromagnetischen Gleichungen angeschlossenen dyadischen Gleichungen glaubt Jaumann, wie er in seinem „Geschlossenen System physikalischer und chemischer Differentialgesetze" (1911) einleitend bemerkt, die richtige Form gefunden zu haben, in welcher sich ein sehr großer Erscheinungskomplex exakt und einheitlich vom Standpunkte der Kontinuität der Materie und der undulatorischen Natur aller Strahlungen beschreiben läßt. Seine Theorie umfaßt in dieser Arbeit wenigstens in großen Zügen schon alle wichtigeren physikalischen und chemischen Erscheinungen. Neben die entsprechend erweiterten elektromagnetischen und stofflichen Gleichungen neben die Bewegungs- und die Wärmegleichung treten jetzt noch die eigentlich chemischen Gleichungen. Die Materie ist bei Jaumann einfach ein Raum mit Eigenschaften; die verschiedenen Elemente und Verbindungen durchdringen sich vollständig, sind gleichzeitig am selben Orte vorhanden. Die partiellen Dichten der einzelnen chemischen Stoffe sind Zustandsvariable, welche alle durch formal analog gebaute Differentialgesetze beherrscht werden, denen im wesentlichen das Guldberg-Waagesche Massenwirkungsgesetz zugrunde liegt. Die Konstanz der gewichtsprozentischen Zusammensetzungen wird deduziert, Dimerisierung, Kondensation und Erstarren werden behandelt. Die in den Dichtegleichungen auftretenden Derivationsglieder liefern eine Theorie der Elektrolyse, der Diffusion und elektrolytischen Diffusion. Die Theorie der Elastizität und der Zähigkeit wird weiter durchgebildet. Die mit den übrigen Differentialgesetzen verkoppelte Wärmegleichung ermöglicht die Behandlung der verschiedenen thermischen Erscheinungen: Wärmeleitung, Ettinghausen-Nernst-Effekt, thermoelektrische Wirkungen, Peltier- und Thomson-Effekt, chemische und andere Wärmeproduktionen. Auch die Differentialform des Entropieprinzips wird aufgestellt und seine Anwendung auf das geschlossene Gleichungssystem, wenn auch noch in wenig befriedigender Weise, erörtert. Die sogenannten chemischen Schlußgleichungen führen Jaumann zu einer Theorie der Oberflächenspannungen und zu seiner Gravitationstheorie. Diese hochbedeutsame und bisher viel zu wenig beachtete Gravitationstheorie wurde im folgenden Jahre (1912) weiter ausgebaut, es wurden aus den zugrundeliegenden Differentialgesetzen unter idealisierenden Voraussetzungen die wichtigsten Deduktionen gewonnen und deren prinzipielle Übereinstimmung mit der Erfahrung nachgewiesen. Der Schritt, den Jaumann hier macht, ist von ähnlicher klassischer Einfachheit, wie jener Maxwells,

1) Ich selbst habe 1913 gezeigt, wie sich die Jaumannschen Differentialgesetze einerseits an die Hertzschen, andererseits an die Cohnschen Gleichungen für bewegte Medien anschließen lassen, ohne daß dabei die eigenartigen Leistungen der Jaumannschen Theorie verloren gehen.

der das Ohm-Ampèresche Gesetz durch Hinzufügung eines Fluxionsgliedes in ein Nahewirkungsgesetz umformte. Er fügt zur Poissonschen Differentialgleichung des Gravitationsfeldes $4\pi k\varrho = \operatorname{div} \nabla \chi$, indem er χ als reale Zustandsvariable auffaßt, noch ein Fluxionsglied $\alpha \frac{d\chi}{dt}$ hinzu, das Energieprinzip erfordert ein weiteres Glied um das Glied $\bar{\varrho} \nabla (\beta\chi)$ der Bewegungsgleichung zur Divergenz eines Energieflusses zu ergänzen. Die eigentliche Gravitationsgleichung lautet dann:

$$\varrho\alpha \frac{d\chi}{dt} + \beta\chi \operatorname{div}(\bar{\varrho}\mathfrak{v}) + \varkappa\bar{\varrho} = \operatorname{div}(n \nabla \chi),$$

worin α und $\varkappa$ Materialkonstante, β und n im wesentlichen universelle Konstante und $\bar{\varrho}$ die Dichte vermindert um jene des Weltäthers bedeuten. Am Schlusse der Arbeit gibt er noch eine zulässige und zur Erzielung numerischer Übereinstimmung wohl erforderliche Verallgemeinerung seiner Theorie. Jaumann zeigt, daß seine Theorie eine weitgehende, dynamische Stabilisierung der Planetenbahnen einerseits und eine energetische Stabilisierung des Sonnensystems andererseits ermöglicht. Die letztere ist eine Folge des Gravitationsenergieflusses $-n \nabla \chi$, welcher aus dem Weltäther (für den das Entropieprinzip durchbrochen wird) kommt und in den ponderablen Körpern mündet. Wird die Strahlungsenergie im Weltäther allmählich absorbiert und als Gravitationsenergiefluß den Weltkörpern zurückgeschickt, so kann sich ein bestimmter stationärer Zustand einstellen. Auf Einzelheiten der Arbeit (z. B. anomale Periheldrehung) kann hier natürlich wieder nicht eingegangen werden. Betont sei nur, daß die Jaumannsche Gravitationstheorie vor den Theorien von Abraham, Nordström, Mie und Einstein entstanden ist.

Im Jahre 1918 faßt Jaumann sein bisheriges theoretisches Schaffen in einer großen Arbeit „Physik der kontinuierlichen Medien" zusammen und erweitert es noch nach verschiedenen Richtungen (neu z. B. eine Theorie der Wärmestrahlung und Lichtemission kontinuierlicher Medien). Als Physik der kontinuierlichen Medien, will er jene Richtung der theoretischen Physik bezeichnet wissen, welche die sämtlichen physikalischen und chemischen Erscheinungen durch Nahewirkungs- und Differentialgesetze darzustellen sich zur Aufgabe macht, ohne Hypothesen über die korpuskulare Struktur der Materie oder gar Elektronenhypothesen heranzuziehen. Als Begründer dieser exakten Richtung nennt er Leonhard Euler (1755), welcher die Bewegungserscheinungen in idealen Flüssigkeiten und Gasen durch Differential- und Nahewirkungsgesetze darstellte. Diesem folgen Fourier (1820) Wärmeleitung, Cauchy (1827) Bewegung ideal elastischer Medien, De Saint-Venant (1827) und Stokes (1845) Bewegung zäher Flüssigkeiten und Gase, Maxwell (1865) elektromagnetische Erscheinungen. Mit Hertz sieht Jaumann das höchste Ziel der theoretischen Forschung in der Aufstellung von Differential- und Nahewirkungsgesetzen. „Dieses Ziel würde sich nicht ändern, sondern nur schwerer erreichbar erscheinen, wenn nachgewiesen werden könnte, daß die Materie (stets oder in manchen Fällen) eine atomistische Struktur hat, vorausgesetzt, daß es keinen absolut leeren Raum gibt." „Damit die reinen Korpuskulartheorien überhaupt konsequent zu Ende geführt werden könnten, wäre die Annahme eines absolut leeren Raumes zwischen den Korpuskeln und damit die Rückkehr zu der Korpuskulartheorie des Lichtes notwendig."

Nach dieser Arbeit veröffentlichte Jaumann noch eine sehr hübsche Abhandlung über die Undulationstheorie der Alpha-Strahlen (1921), in welcher er diese Strahlen im Rahmen seiner Theorie als elektrostoffliche Wellen relativ großer Schwingungsamplitude auffaßt und speziell die für die α-Strahlen charakteristische Reichweite als Analogie zu dem Verdichtungsstoß der Schallwellen verstehen lehrt.

Im übrigen arbeitete er während seiner letzten Lebensjahre rastlos an einem Werke, das in Form eines Lehrbuches die gesamte Physik und Chemie vom Standpunkte seiner Theorie behandelt. Das etwa 2000 Seiten starke Manuskript wurde immer wieder umgearbeitet, manches ganz Neue wurde nicht veröffentlicht, sondern für das Buch aufgehoben. Inmitten neuer Pläne hat der unerbittliche Tod ihm Halt geboten, uns Zurückgebliebenen aber erwächst die Pflicht, sein nachgelassenes Werk herauszugeben und so dafür zu sorgen, daß dessen reicher Ideengehalt nicht verloren gehe.

Ich habe versucht, das Schaffen Jaumanns in großen Zügen nachzuzeichnen und bin mir der Unzulänglichkeit meines Versuches wohl bewußt. Ein wirkliches Verständnis der hervorragenden Leistungen dieses eigenartigen und stets geistvollen und anregenden Forschers kann natürlich nur das Studium seiner Arbeiten vermitteln, und ich schließe zu diesem Zwecke an meinen Nachruf ein wie ich glaube im wesentlichen vollständiges Verzeichnis seiner Veröffentlichungen. Wie als Forscher ging Jaumann auch als Mensch seine eigenen Wege und wurde darum oft mißverstanden. Naturforscher mit Leib und Seele hatte er wenig übrig für die Äußerlichkeiten des Lebens. Ich erinnere mich noch, wie unglücklich er war, als ihm unsere Hochschule für das Studienjahr 1912/13 zu ihrem Rector magnificus wählte. Neben seiner Wissenschaft und der Freude an der Natur gab es für ihn nur noch seine Familie, und mit rührender Liebe widmete er sich der Erziehung seiner beiden Söhne.

Jaumann war korrespondierendes Mitglied der Wiener Akademie der Wissenschaften, Mitglied der Gesellschaft zur Förderung deutscher Wissenschaft, Kunst und Literatur in Böhmen, Mitglied der Leopoldino-Karolinischen Akademie und des Fachkonsulenten-Kollegiums des technischen Museums für Industrie und Gewerbe in Wien. Im übrigen wurde ihm seitens der Fachwelt mehr Ablehnung und hartnäckiges Schweigen als Anerkennung zuteil; sein starker Optimismus, seine stets jugendfrische Arbeitskraft, seine innere Wärme bewahrten ihn glücklicherweise vor jeder Verbitterung. Von der Richtigkeit seiner Grundgedanken, von der Überlegenheit seiner Methode fest überzeugt, ging er unbeirrbar seines Weges und arbeitete unverdrossen für eine Zukunft, von der er wohl wußte, daß er sie nicht mehr erleben würde. Wer von uns vermöchte heute mit Sicherheit vorherzusagen, ob und in welchem Maße Jaumanns Schaffen künftige Generationen befruchten werde?! Das aber wissen alle, denen es vergönnt war, diesem Manne näherzutreten, daß ein hervorragender Naturforscher von uns gegangen ist, ein ganzer Mann aus einem Gusse, wie sie in unserer nervösen Zeit so selten geworden sind.

Verzeichnis der Veröffentlichungen.

I. Abhandlungen:

1. Über ein Schutzringelektrometer mit kontinuierlicher Ablesung. Wien. Sitz.-Ber. Bd. 95, 1887, S. 651—657 und Zeitschr. f. Elektrot. Wien 1887. H. X.
2. Entgegengekuppelte Fadenwagen zur absoluten Kraftmessung. Wien. Sitz.-Ber. Bd. 97, 1888, S. 64—68.
3. Einfluß rascher Potentialänderungen auf den Entladungsvorgang. Wien. Sitz.-Ber. Bd. 97, 1888, S. 765—805.
4. Die Glimmentladung in Luft von normalem Druck. Wien. Sitz.-Ber. Bd. 97, S. 1587—1626.
5. Notiz über eine Methode zur Bestimmung der Lichtgeschwindigkeit. Wien. Sitz.-Ber. Bd. 100, 1891, S. 1239—1243.
6. Absolutes Elektrometer mit Kuppelsuspension. Wien. Sitz.-Ber. Bd. 101, 1892, S. 83—137.
7. Versuch einer chemischen Theorie auf vergleichend physikalischer Grundlage. Wien. Sitz.-Ber. Bd. 101, 1892, S. 487—530.
8. Über das Auftreten von Interferenzflächen in dem blauen Kathodenlicht. Jahrb. d. deutsch. math. Ges. in Prag 1892, S. 146—151.
9. Zur Kenntnis des Ablaufes der Lichtemission. Wien. Sitz.-Ber. Bd. 103, 1894, S. 317—326 und Wied. Ann. Bd. 53, 1894, S. 832.

10. Bemerkung zu der Abhandlung „über Lichtemission. Wied. Ann. Bd. 54, 1895, S. 178—180.
11. Theory of radiation. Chicago, Astroph. Journ. 2, 1895.
12. Inkonstanz des Funkenpotentials. Wien. Sitz.-Ber. Bd. 104, 1895, S. 7 und Wied. Ann. Bd. 55, 1895, S. 656—683.
13. Longitudinales Licht. Wien. Sitz.-Ber. Bd. 104, 1895, S. 747 und Wied. Ann. Bd. 57, 1896, S. 147—184.
14. Réponse à la remarque d. M H. Poincaré sur la théorie des rayons cathodiques. C. R. Bd. 122, 1896, p. 74—75.
15. Réponse aux observations de M. H. Poincaré sur la théorie des rayons cathodiques. C. R. Bd. 122, 1896, p. 517—520.
16. Elektrostatische Ablenkung der Kathodenstrahlen. Wien. Sitz.-Ber. Bd. 105, 1896, S. 291—306 und Wied. Ann. Bd. 59, 1896, S. 252.
17. Déviation électrostatique des rayons cathodiques. Réponse à M. H. Poincaré. C. R. Bd. 122, 1896, p. 988—990.
18. Hahnloser Regulator für automatische Quecksilberluftpumpen. Wied. Ann. Bd. 61, 1897, S. 204—205.
19. Automatische Quecksilberluftpumpe. Zeitschr. f. Instrum. 1897, S. 243—247.
20. Zu den Bemerkungen von Hrn. R. Swyngedauw über elektrische Entladung. Wied. Ann. Bd. 62, 1897, S. 396—406.
21. Über die Interferenz und die elektrostatische Ablenkung der Kathodenstrahlen. Wien. Sitz.-Ber. Bd. 106, 1897, S. 533 und Wied. Ann. Bd. 64, 1898, S. 262—278.
22. Interferenz der Kathodenstrahlen. Wien. Sitz.-Ber. Bd. 107, 1898, S. 917—1014 und (im Auszuge) Wied. Ann. Bd. 67, 1899, S. 741—780.
23. Vom Lichtäther und vom Feuerstoff. Lotos 1899, Nr. 3 und Periodische Blätter, Wien, Bd. 8, 1903, S. 193—203.
24. Rotierendes Magnetfähnchen. Wien. Sitz.-Ber. Bd. 108, 1899, S. 1529—1534 und Drudes Ann. Bd. 2, 1900, S. 96.
25. Zur Theorie der Lösungen. Wien. Sitz.-Ber. Bd. 109, 1900, S. 512 und Drudes Ann. Bd. 3, 1900, S. 578—617.
26. Über die Wärmeproduktion in zähen Flüssigkeiten. Wien. Sitz.-Ber. Bd. 111, 1902, S. 215 und Drudes Ann. Bd. 8, 1902, S. 752—767.
27. Elektromagnetische Vorgänge in bewegten Medien. Wien, Sitz.-Ber. Bd. 114, 1905, S. 1635—1684 Neubearbeitung in Drudes Ann. Bd. 19, 1906, S. 881—917.
28. Elektromagnetische Vorgänge in bewegten Medien. II. Mitteilung. Wien. Sitz.-Ber. Bd. 115, 1906, S. 337—390.
29. Notiz über die Verdampfungsgeschwindigkeit überhitzten Wassers. Phys. Zeitschr. Bd. 7, 1906, S. 241—242.
30. Strahlungen in starken elektromagnetischen Feldern. Wien. Sitz.-Ber. Bd. 116, 1907, S. 389—508.
31. Elektromagnetische Theorie. Wien. Sitz.-Ber. Bd. 117, 1908, S. 379—543.
32. Geschlossenes System physikalischer und chemischer Differentialgesetze. Wien. Sitz.-Ber. Bd. 120, 1911, S. 385—528.
33. Theorie der Gravitation. Wien. Sitz.-Ber. Bd. 121, 1912, S. 95—181.
34. Die neueren Anschauungen über das Ende der Welt. Inaug.-Ber. d. deutsch. Techn. Hochsch. in Brünn 1912, S. 24—36 und englisch in Smithsonian Report for 1913 Washington, p. 213.
35. Feststellung einer Priorität in der Gravitationstheorie. Phys. Zeitschr. Bd. 15, 1914, S. 159—160.
36. Über Dyaden und Dyadenrechnung. Arch. d. Math. u. Phys. Bd. 25, 1916, S. 33—42.
37. Physik der kontinuierlichen Medien. Wien. Denkschr. Bd. 95, 1918, S. 461—562.
38. Zur Undulationstheorie der Alphastrahlen. Wien. Sitz.-Ber. Bd. 130, 1921, S. 189—216.

II. Bücher:

1. Grundriß der Naturlehre 1890. Tempsky, Prag, Wien; Freytag, Leipzig. (Gemeinsam mit E. Mach, S. 204—335 von Jaumann.)
2. Leichtfaßliche Vorlesungen über Elektrizität und Licht. 1902, Barth, Leipzig. (375 Seiten.)
3. Die Grundlagen der Bewegungslehre. 1905. Barth, Leipzig. (421 Seiten.)

Brünn, Phys. Inst. d. Deutschen Techn. Hochschule, im November 1924.

(Eingegangen 27. November 1924.)

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Zur Theorie der elektrolytischen Leitfähigkeit.

Von Otto Redlich.

1. Während der thermodynamische Teil der Theorie der Elektrolyte von Debye und Hückel bereits zahlreiche Anwendungen und Bestätigungen gefunden hat[1]), liegt für die Theorie der Leitfähigkeit verdünnter Elektrolytlösungen[2]) nur die von den genannten Autoren selbst vorgenommene Anwendung auf die Leitfähigkeitswerte von wässerigen Lösungen vor. Da Debye und Hückel aus den vorliegenden Daten für jedes Salz zwei individuelle Konstanten (b und β) berechnen, schien es im Zusammenhang mit im Gange befindlichen Untersuchungen über Leitfähigkeit und Dissoziation von Elektrolyten in nichtwässeriger Lösung wünschenswert, zunächst den Geltungsbereich der Theorie ohne Anwendung von individuellen Konstanten, die aus den experimentellen Daten bestimmt werden, abzugrenzen. Es ergibt sich, daß man die Leitfähigkeit der verdünntesten Lösungen ein-einwertiger Salze tatsächlich befriedigend darstellen kann, wenn man eine einzige universelle Konstante einführt, die zwar theoretisch begründet, aber nicht aus der Theorie berechenbar ist, sondern aus den Messungsergebnissen bestimmt werden muß.

Da der so bestimmte Geltungsbereich klein ist (ein Umstand, der dadurch begründet ist, daß Debye und Hückel nur das erste Glied einer ziemlich schlecht konvergierenden Reihe berechnen), schien es wünschenswert, das Anwendungsgebiet der Theorie durch Entwicklung der zweiten Näherung zu erweitern. Im folgenden wird gezeigt, daß die Berechnung des Gliedes zweiter Ordnung in $\sqrt{c}$ tatsächlich möglich ist, wenn man die erfahrungsgemäße Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes berücksichtigt. Die auf diesem Wege ohne Einführung weiterer willkürlicher Konstanten gefundene Formel steht bis zu Konzentrationen von einigen Hunderstel bis zu einem Zehntel Mol im Liter in sehr befriedigender Übereinstimmung mit den Messungsergebnissen.

1) P. Debye und E. Hückel, I. Phys. Zeitschr. **24**, 185, 1923; P. Debye ibid. **25**, 97, 1924; O. Schärer ibid. **25**, 145, 1924; Ph. Groß und O. Halpern ibid. **25**, 393, 1924; A. A. Noyes J. A. C. S. **46**, 1080, 1098, 1924.

2) P. Debye und E. Hückel, II. Phys. Zeitschr. **24**, 305, 1923.

Bezeichnungen.

c	Konzentration (Mol im Liter)
λ	Leitfähigkeit (im absoluten Maßsystem)
Λ	Molare Leitfähigkeit in $\frac{1}{\Omega}$
Λ_0	Grenzleitfähigkeit
$\gamma = \frac{\Lambda \eta}{\Lambda_0 \eta_0}$	Leitfähigkeitskoeffizient (experimentell)
γ'	„ (in 1. Näherung ber.)
γ''	„ (in 2. Näherung ber.)
D	Dielektrizitätskonstante
η	Innere Reibung
$\mathfrak{N}$	Loschmidtsche Zahl pro Mol
ε	Elektrisches Elementarquantum
$e_k = z_k \varepsilon$	Ionenladung
n_i	Anzahl der Ionen im cm^3
$\bar{n}_i = \nu_i n$	Durchschnittliche Anzahl der Ionen im cm^3
$\mathfrak{E}, X$	Spannungsgefälle
v_i, v_i	Ionengeschwindigkeit
ϱ_i	Reibungskonstante
ψ_k	Ionenpotential in der Umgebung eines Ions der k-ten Gattung

$$\varkappa^2 = \frac{4\pi}{DkT} \Sigma \bar{n}_i e_i^2$$

$$w_1 = \frac{\Sigma \nu_i z_i^2 \varrho_i}{\sqrt{\Sigma \nu_i \Sigma \nu_i z_i^2}} \cdot \frac{\sum \frac{\nu_i z_i^4}{\varrho_{i_2}}}{\sum \frac{\nu_i z_i^2}{\varrho_i}}$$

$$w_2 = \sqrt{\frac{\Sigma \nu_i z_i^2}{\Sigma \nu_i}}$$

$$\varrho = \frac{\Sigma \nu_i z_i^2 \varrho_i}{\Sigma \nu_i z_i^2}$$

$$b = \frac{\sum \frac{\nu_i z_{i_2}}{\varrho_i} b_i}{\sum \frac{\nu_i z_i^2}{\varrho_i}}$$

Für Wasser bei 18°C wurde $D = 81{,}29$; $\eta = 0{,}0106$ gesetzt.

Folgerungen aus dem Ohmschen Gesetz.

2. Die Leitfähigkeit

$$\lambda = \frac{1}{X} \Sigma n_i e_i v_i \qquad (1)$$

ist nach dem Ohmschen Gesetz unabhängig von dem Spannungsgefälle X. Da auch die Überführungszahlen von der Spannung unab-

hängig sind[1][2], ist auch der Quotient

$$\vartheta_i = \frac{v_i}{X} \qquad (2)$$

eine von dem Absolutbetrag der Spannung ebenso wie der Ionengeschwindigkeit unabhängige Funktion der Konzentrationen und der individuellen Eigenschaften der vorhandenen Ionen. Es folgt ferner (diese Schlußfolgerung ist für die Berechnung der zweiten Näherung von ausschlaggebender Bedeutung), daß man die Leitfähigkeit in voller Allgemeinheit berechnen kann, indem man für v_i einen beliebigen Wert wählt; man kann also auch die Leitfähigkeit als den Grenzwert für verschwindendes v_i

$$\lambda = \lim_{v_i = 0} \frac{1}{X} \sum n_i e_i v_i$$

bestimmen.

Da die Anwendbarkeit des Stokesschen Gesetzes in der allgemeinen Form

$$\mathfrak{K} = \varrho v$$

auf molekulare Vorgänge nur für Gleichgewichtszustände bewiesen ist (vgl. diese Zeitschr. **26**, 155, 1925), hat man für das vorliegende Problem zunächst allgemein zu setzen

$$K = \varrho_1 v + \varrho_2 v^2 + \cdots,$$

da man aber berechtigt ist, in den folgenden Ableitungen die Geschwindigkeit v_i beliebig klein zu wählen, gewinnt wiederum das allgemeine Stokessche Gesetz Geltung:

$$\mathfrak{K}_i = \varrho_i v_i. \qquad (3)$$

Die erste Näherung.

3. Die Theorie von Debye und Hückel liefert für die Leitfähigkeit von verdünnten Elektrolytlösungen in erster Näherung den Ausdruck

$$\Lambda = \Lambda_0 - \alpha \sqrt{\sum \nu_i \sqrt{c}}. \qquad (4)$$

In zweiter Näherung wird zu setzen sein

$$\Lambda = \Lambda_0 - \alpha \sqrt{\sum \nu_i \sqrt{c}} + \beta \sum \nu_i \cdot c. \qquad (5)$$

Die Konstante β wird durch die ursprüngliche Theorie nicht bestimmt. Ihre Berechnung aus den experimentellen Daten (D. H. p. 320) zeigt, daß sie auf Leitfähigkeitswerte ein-einwertiger Salze bis zu Konzentrationen von einigen Tausendstel Mol im Liter ohne Einfluß ist. Für die Konstante α gilt (D. H. p. 317)

$$\alpha = \Lambda_0 [0{,}278\, w_1 + 0{,}233 \cdot 10^8 b w_2]. \quad (18^0\,\mathrm{C})$$

Berechnet man den hydrodynamischen Ionenradius b aus dem Stokesschen Gesetz

$$\mathfrak{K}_i = 6\pi\eta b_i v_i,$$

so erhält man bei Verwendung von Gl. (4) auch in dem Bereich, in dem β ohne Einfluß ist, kleine aber systematische Abweichungen von den Messungsergebnissen.

4. Man wird diese Unstimmigkeit mit Debye und Hückel dem Umstande zuschreiben, daß das Stokessche Gesetz auf Körper von molekularen Dimensionen nicht mehr anwendbar ist. In § 2 wurde jedoch gezeigt, daß die allgemeine Form

$$\mathfrak{K}_i = \varrho_i v_i \qquad (3)$$

auch auf das vorliegende Problem anzuwenden ist.

Man kann also, zunächst rein formal, setzen

$$\mathfrak{K}_i = 6\pi\eta \frac{b_i}{\varphi_i} v_i; \quad \varrho_i \varphi_i = 6\pi\eta b_i, \qquad (6)$$

wobei φ_i einen von v_i unabhängigen Korrekturfaktor bezeichnet. Es liegt nahe, φ_i für alle Ionen gleicher Wertigkeit gleich anzunehmen, also

$$\varphi_i = \varphi \qquad (7)$$

zu setzen. Dann erhält man aus den Gleichungen

$$b_i = \frac{\varrho_i \varphi}{6\pi\eta} \quad \text{und} \quad \Lambda_0 = \frac{\mathfrak{N}\varepsilon^2}{9 \cdot 10^{11}} \cdot \sum \frac{\nu_i z_i^2}{\varrho_i}$$

den Wert

$$b = \frac{\sum \frac{\nu_i z_i^2 b_i}{\varrho_i}}{\sum \frac{\nu_i z_i^2}{\varrho_i}} = \varphi \frac{\mathfrak{N}\varepsilon^2}{9 \cdot 10^{11}} \cdot \frac{\sum \nu_i z_i^2}{6\pi\eta \cdot \Lambda_0}$$

$$= 76{,}7 \cdot \varphi \cdot \frac{\sum \nu_i z_i^2}{\Lambda_0} \cdot 10^{-8} \quad (18^0\,\mathrm{C}) \qquad (8)$$

oder

$$\alpha = \Lambda_0 \left[0{,}278\, w_1 + \frac{35{,}6}{\Lambda_0} \varphi w_2 \frac{\sum \nu_i z_i^2}{2} \right] \qquad (9)$$

5. Der Korrekturfaktor φ wurde aus den für KCl vorliegenden Daten ermittelt. Die Leitfähigkeit von Kaliumchlorid-Lösungen läßt sich durch die Gleichung

$$\Lambda = 129{,}90 [1 - 0{,}468 \sqrt{2c} + 0{,}385 \cdot 2c] \qquad (10)$$

befriedigend wiedergeben (Tabelle 1). Aus der Gleichung

$$0{,}468 = 0{,}278 \cdot 1{,}00 + \frac{35{,}6}{129{,}90} \cdot \varphi \cdot 1{,}00$$

berechnet sich $\varphi = 0{,}694$.

1) Im folgenden wird wiederholt ohne besondere Erwähnung von der Tatsache Gebrauch gemacht, daß das Verhältnis der Geschwindigkeiten zweier Ionen unabhängig von deren Absolutbetrag ist.

2) Bei Anwendung des Stokesschen Gesetzes und bei andrer Gelegenheit wird die Größe v als wirkliche, nicht nur als mittlere Ionengeschwindigkeit aufgefaßt. In der oben (Anm. 2) zitierten Abhandlung wird der gleiche Vorgang eingehalten.

Tabelle I.

Leitfähigkeit von Kaliumchlorid.

Konzentration	0,00002	0,00005	0,000075	0,0001	0,0002	0,0005	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1
Ber.	129,517	129,297	129,163	129,050	128,70	128,03	127,28	126,25	123,32	122,30	119,7	115,7	112,9
beob.	,515	,324	,176	,036	,70	,04	,27	,24	,34	,37	,9	,6	111,8
Diff.	+0,002	−0,027	−0,013	+0,014	0,00	−0,01	+0,01	+0,01	−0,02	−0,07	−0,2	+0,1	+1,1

Tabelle II.

Konzentration	0,00002	0,00005	0,000075	0,0001	0,0002	0,0005	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1
KCl γ'	0,99710	0,99532	0,99427	0,9934	0,9906	0,9855	0,9798	0,9710	0,9532	0,9336	0,9064	0,8520	0,7907
γ	99704	99556	99443	9934	9908	9857	9798	9718	9572	9421	9230	8899	8607
$1000(\gamma'-\gamma)$	+0,06	−0,24	−0,16	0	−0,2	−0,2	−0,3	−0,8	−4,0	−8,5	−16,6	−37,9	−70,0
$LiCl$ γ'				9917	9881	9813	9736	963	941	917	882	813	736
γ				9915	9885	9819	6750	966	949	932	911	878	846
$1000(\gamma'-\gamma)$				+0,2	−0,4	−0,6	−1,4	−3	−8	−15	−29	−65	−110
KNO_3 γ'				9933	9905	9850	9788	970	953	933	905	850	788
γ				9929	9904	9845	9783	970	953	935	911	867	824
$1000(\gamma'-\gamma)$				+0,4	+0,1	+0,5	+0,5	0	0	−2	−6	−17	−36

Mit Hilfe dieses Wertes wurde nach der Formel

$$\gamma' = \frac{\Lambda}{\Lambda_0} = 1 - \sqrt{2c}\left[0{,}278 w_1 + \frac{24{,}7}{\Lambda_0}\right] \quad (18^0\,\mathrm{C}) \quad (11)$$

der Leitfähigkeitskoeffizient von KCl, von dem stark hydratisierten $LiCl$ und von dem wenig hydratisierten KNO_3 berechnet. Man entnimmt der Tabelle II, daß die Theorie von Debye und Hückel die Leitfähigkeit in einem allerdings nur kleinen Bereich wiedergibt, wenn man das Stokessche Gesetz mit dem angegebenen empirischen Korrekturfaktor anwendet.

Über das Potential der Ionen im Gleichgewichtszustande[1][2]).

6. Der Theorie von Debye und Hückel liegt die Fundamentalannahme zugrunde, daß das elektrostatische Potential ψ_k in der Umgebung eines hervorgehobenen Ions der k-ten Gattung mit Hilfe des zeitlichen Mittelwertes der Ionendichte an Stelle des Momentanwertes berechnet werden kann (D.H. pp. 190, 193). Der zeitliche Mittelwert der Anzahl der Ionen i-ter Gattung, der ebenso wie ψ_k als Funktion der Entfernung r vom hervorgehobenen Ion aufgefaßt wird, hat nach dem Maxwell-Boltzmannschen Theorem den Wert

$$n_i^0 = \bar{n}_i e^{-\frac{e_i \psi_k^0}{kT}}. \quad (12)$$

1) Im Interesse einer klaren Darstellung konnte die gelegentliche Wiederholung einzelner Punkte der Debye-Hückelschen Ableitungen nicht vermieden werden.

2) Durch den oberen Index 0 werden die auf den Gleichgewichtszustand bezüglichen Größen gekennzeichnet.

Führt man diesen Ausdruck in die Poissonsche Gleichung

$$\Delta \psi_k^0 = -\frac{4\pi}{D} \sum n_i^0 e_i \quad (13)$$

ein, so erhält man

$$\Delta \psi_k^0 = -\frac{4\pi}{D} \sum \bar{n}_i e_i \cdot e^{-\frac{e_i \psi_k^0}{kT}} \quad (14)$$

oder für binäre Elektrolyte, auf die wir uns später beschränken werden, in zweiter Näherung, für andre Elektrolyte in erster Näherung

$$\psi_k^0 = \frac{e_k}{D} \cdot \frac{e^{-\varkappa r}}{r}. \quad (15)$$

Das Potential ψ_k^0 ist für den Volumbereich $r \geq a_k$ definiert; andere Ionen, etwa ein Ion der Gattung i, können sich dem hervorgehobenen Ion bis auf eine Entfernung $\frac{a_k + a_i}{2}$ nähern; in der Umgebung dieser beiden Ionen ist dann das elektrostatische Potential durch die von einander verschiedenen Ausdrücke ψ_k^0 und ψ_i^0 bestimmt; es gibt also keinen noch so kleinen Volumbereich, in welchem die Funktion ψ_k^0 einen exakten Wert für das Potential angeben würde; ψ_k^0 liefert vielmehr einen Mittelwert, dessen Anwendbarkeit nicht von vornherein feststeht, sondern (für die thermodynamische Elektrolyttheorie) a posteriori bewiesen ist.

Das Potential in einem beliebig herausgegriffenen Punkt einer Elektrolytlösung hat im Mittel den Wert Null; nur an der Stelle, an der sich ein Ion befindet, hat das von den Wirkungen der Ionen aufeinander

herrührende Zusatzpotential im Mittel einen endlichen Wert, weil die Wahrscheinlichkeit für Auftreten eines Ions in der Umgebung des hervorgehobenen Ions eben wegen der Anwesenheit desselben für verschieden geladene Ionen verschieden ist. Die obige Ableitung bezieht sich nur auf Ionenwirkungen, die sich kugelsymmetrisch in bezug auf das hervorgehobene Ion zusammensetzen lassen[1]).

Für die elektrische Energie eines Ions (durch die der thermodynamische Teil der Theorie vollkommen bestimmt ist) ist nur der durch kugelsymmetrische Einflüsse bedingte Potentialwert an der Stelle eines hervorgehobenen Ions maßgebend. In der Theorie der Leitfähigkeit werden sich jedoch Fälle nachweisen lassen, in denen prinzipiell nicht dieser Wert, sondern dem oben Gesagten entsprechend für das Potential der Wert Null und demzufolge für die Ionendichte der Wert $\overline{n}_i$ zu verwenden ist (vgl. § 9).

Die zweite Näherung in der Leitfähigkeitstheorie.

7. Da man nach § 2 die Berechnung der Leitfähigkeit unbeschadet der Allgemeinheit bei beliebig kleiner Geschwindigkeit v_k eines Ions der k-ten Gattung durchführen kann, entwickeln wir das Ionenpotential ψ_k und die Anzahl der Ionen in der Volumeinheit n_i nach v_k, wobei wir Glieder höherer als erster Ordnung in v_k weglassen können:

$$\left.\begin{aligned} \psi_k &= \psi_k^0 + v_k \psi_k' \\ n_i &= n_i^0 + v_k \tau_i \end{aligned}\right| \qquad (16)$$

Unter Verwendung von (12) findet man

$$\left.\begin{aligned} \operatorname{grad} \psi_k &= \operatorname{grad} \psi_k^0 + v_k \operatorname{grad} \psi_k' \\ \operatorname{grad} n_i &= \operatorname{grad} n_i^0 + v_k \operatorname{grad} \tau_i \\ &= -\frac{n_i^0 e_i}{kT} \operatorname{grad} \psi_k^0 + v_k \operatorname{grad} \tau_i \\ \frac{\partial n_i}{\partial x} &= -\frac{n_i^0 e_i}{kT} \frac{\partial \psi_k^0}{\partial x} + v_k \frac{\partial \tau_i}{\partial x} \end{aligned}\right| \qquad (17)$$

8. Die auf ein Ion unter dem unmittelbaren Einfluß des äußeren Feldes wirkende Kraft hat den Betrag $e_k \mathfrak{E}$. Betrachtet man um ein Ion gelegte konzentrische Kugelschalen, so findet man entsprechend § 6, daß in der Nähe des Ions mehr entgegengesetzt als gleichnamig geladene Ionen auftreten. Die unter dem Einfluß des äußeren Feldes auf die umgebenden Ionen wirkende Kraft ist demnach nicht gleich Null, sondern besitzt einen der Kraft $e_k \mathfrak{E}$ entgegengesetzt bezeichneten Wert. Der der Gegenbewegung der umgebenden Ionen entsprechende Impuls wird auf das Lösungsmittel übertragen, sodaß die relative Strömungsgeschwindigkeit des hervorgehobenen Ions gegen das Lösungsmittel erhöht und demnach die Reibung vergrößert wird. Diese Wirkung der Ionenatmosphäre kann also als zusätzliche Reibungskraft $\Re_k$ ($\Re_k < 0$) aufgefaßt werden (D. H. p. 312).

Die auf die Volumeinheit der Lösung in der Umgebung des Ions ausgeübte Kraft hat den Betrag

$$\mathfrak{F} = \mathfrak{E} \cdot \Sigma n_i e_i = -\frac{D\mathfrak{E}}{4\pi} \Delta \psi_k . \qquad (18)$$

Da $\mathfrak{E}$ nach (2) proportional v_k ist, kann man ψ_k durch ψ_k^0 ersetzen und erhält unter Verwendung von (15)

$$\mathfrak{F} = -\frac{D\mathfrak{E}}{4\pi} \cdot \varkappa^2 \psi_k^0 . \qquad (19)$$

Aus dieser Gleichung und den Stokesschen hydrodynamischen Gleichungen

$$\eta \operatorname{rot} \operatorname{rot} \mathfrak{v}_k = -\operatorname{grad} p + \mathfrak{F} ,$$
$$\operatorname{div} \mathfrak{v}_k = 0$$

berechnet man unter Verwendung von (15) nach Debye und Hückel (pp. 312—315) den Wert

$$\Re_k = D\mathfrak{E} b_k \left[\frac{d}{dr}(r \psi_k^0)\right]_{r=b_k} \qquad (20)$$

oder in zweiter Näherung

$$\Re_k = -e_k \mathfrak{E} \cdot \varkappa b_k (1 - \varkappa b_k). \qquad (21)$$

Man bemerkt, daß $\Re_k$ nach (2) der Ionengeschwindigkeit v_k proportional ist und daß

$$\operatorname{div} \Re_k = 0, \qquad (22)$$

weil $\Re_k$ von den Koordinaten nicht abhängt.

9. Im folgenden werden für das Ionenpotential und die Ionendichte die Bezeichnungen Ψ_k und N_i verwendet, solange noch nicht entschieden ist, ob für das Gleichgewichtspotential Ψ_k^0 der durch (14) bestimmte Wert ψ_k^0 oder nach § 6 (Ende) der Wert Null zu setzen ist.

Die Berechnung des Ionenpotentials stützt sich auf Grundgleichung (D. H. p. 307)

$$\varrho_i \frac{\partial N_i}{\partial t} = \operatorname{div} (kT \operatorname{grad} N_i - N_i \Re_i) . \qquad (23)$$

Da $\frac{\partial N_i}{\partial t}$ auch kugelsymmetrischen Einflüssen unterliegt, ist es jedenfalls durch die Größe $\frac{\partial n_i}{\partial t}$ zu ersetzen. Wir transformieren auf ein Koordinatensystem, welches sich in der x-Richtung (= $\mathfrak{v}$-Richtung) mit der Geschwindigkeit v_k bewegt. Dann ist $\frac{\partial}{\partial t} = -v_k \frac{\partial}{\partial x}$, die Ableitungen nach den alten Koordinaten sind denen nach den neuen beziehungsweise gleich; die in

1) Vgl. W. Wessel, Phys. Zeitschr. 25, 271, 1924.

der obigen Gleichung vorkommenden Größen sind in bezug auf das bewegte Koordinatensystem stationär, da wir annehmen, daß das Ion immer von der gleichen Ionenatmosphäre umgeben ist. Es ergibt sich also in den neuen Koordinaten

$$-\varrho_i v_k \frac{\partial n_i}{\partial x} = kT\,\Delta N_i - \operatorname{div}(N_i \mathfrak{R}_i).$$

Berücksichtigt man, daß $\mathfrak{R}_i$ nach (3) v_k proportional ist, so kann man unter Einführung von (16) und unter Hinweglassung von Gliedern, die v_k^2 proportional sind, setzen

$$-\varrho_i v_k \frac{\partial n_i^0}{\partial x} = kT\,\Delta N_i^0 + kT\,v_k\,\Delta\tau_i - \operatorname{div}(N_i^0 \mathfrak{R}_i). \quad (24)$$

Nach dieser Gleichung muß ΔN_i^0 proportional v_k sich ändern; da N_i^0 von v_k wesentlich unabhängig ist, muß also entsprechend § 6 an dieser Stelle $\Delta N_i^0 = 0$ gesetzt werden; der durch (12) definierte Wert würde zu einem prinzipiell unmöglichen Resultat führen.

Die auf das Ion wirkende Kraft $\mathfrak{K}_i$ setzt sich aus der äußeren elektrischen Kraft $e_i\mathfrak{E}$, der Zusatzreibung $\mathfrak{R}_i$ und der von der Ionenatmosphäre ausgeübten Coulombschen Kraft $-e_i \operatorname{grad}\psi_k$ zusammen; unter Verwendung von (3) und (16) erhält man

$$\mathfrak{K}_i = \varrho_i v_i = e_i\mathfrak{E} + \mathfrak{R}_i - e_i \operatorname{grad}\Psi_k^0 - e_i v_k \operatorname{grad}\psi_k'. \quad (25)$$

Man folgert hieraus nach dem genau gleichen Verfahren wie oben $\operatorname{grad}\Psi_k^0 = 0$. Es ist übrigens von vornherein einzusehen, daß kugelsymmetrische Einflüsse zu einer Bewegung in einer ausgezeichneten Richtung nicht unmittelbar beitragen können, sodaß also für Potential und Ionendichte in diesem Fall nur die durch die Bewegung bedingten Zusatzglieder maßgebend sind. Nimmt man also an, daß der durch (12) bestimmte kugelsymmetrische Anteil des Konzentrationsgefälles auch zu der auf der rechten Seite der Gleichung (24) stehenden Divergenz nichts beitragen kann, so hat man $\bar{n}_i$ für N_i^0 zu setzen,[1] sodaß man statt (24) die Gleichung

$$-\varrho_i v_k \frac{\partial n_i^0}{\partial x} = kT\,v_k\,\Delta\tau_i - \bar{n}_i \operatorname{div}\mathfrak{R}_i$$

erhält.

Wegen $\operatorname{div}\mathfrak{E} = 0$ und (22) kann man unter Berücksichtigung von (17) statt dessen schreiben

$$\frac{v_k}{kT}\frac{\partial \psi_k^0}{\partial x} n_i^0 e_i \varrho_i = v_k \cdot kT\left(\Delta\tau_i + \frac{\bar{n}_i e_i}{kT}\Delta\psi_k'\right)$$

oder wenn man mit $\frac{4\pi e_i}{DkT}$ multipliziert und über den Index i summiert

$$\frac{4\pi}{DkT}\cdot\frac{1}{kT}\cdot\frac{\partial \psi_k^0}{\partial x}\sum n_i^0 e_i^2 \varrho_i = \frac{4\pi}{D}\sum e_i \Delta\tau_i + \frac{4\pi}{DkT}\sum n_i e_i^2 \cdot \Delta\psi_k'$$

$$= \frac{4\pi}{D}\sum e_i \Delta\tau_i + \varkappa^2 \Delta\psi_k'. \quad (26)$$

10. Die Poissonsche Gleichung

$$\Delta\psi_k = -\frac{4\pi}{D}\sum n_i e_i$$

liefert mit Hilfe von (16)

$$\Delta\psi_k^0 + v_k\Delta\psi_k' = -\frac{4\pi}{D}\left(\sum n_i^0 e_i + v_k \sum \tau_i e_i\right)$$

unter Einführung der Differentialgleichung (14)

$$\Delta\psi_k' = -\frac{4\pi}{D}\sum e_i\tau_i$$

oder

$$\Delta\Delta\psi_k' = -\frac{4\pi}{D}\sum e_i \Delta\tau_i. \quad (27)$$

Durch Addition von (26) und (27) gewinnt man die unter den gegebenen Voraussetzungen exakte Differentialgleichung für das Zusatzpotential

$$\Delta[\Delta\psi_k' - \varkappa^2\psi_k'] = -\frac{4\pi}{DkT}\cdot\frac{1}{kT}\cdot\frac{\partial \psi_k^0}{\partial x}\sum n_i^0 e_i^2 \varrho_i. \quad (28)$$

Durch Entwicklung von n_i^0 entsprechend (12) erhält man für die auf der rechten Seite stehenden Summe

$$\sum n_i^0 e_i^2 \varrho_i = \sum \bar{n}_i e_i^2 \varrho_i - \frac{1}{kT}\psi_k^0 \sum \bar{n}_i e_i^3 \varrho_i + \cdots \quad (29)$$

Das erste Glied dieser Reihe ist für die 1. Näherung, das zweite für die 2. Näherung in $\sqrt{c}$ maßgebend. Für binäre Elektrolyte, deren Überführungszahl 0,5 ist, verschwindet das zweite Glied. Wir erhalten demnach in zweiter wie in erster Näherung

$$\Delta[\Delta\psi_k' - \varkappa^2\psi_k'] = -\frac{4\pi}{DkT}\cdot\frac{1}{kT}\cdot\frac{\partial \psi_k^0}{\partial x}\sum \bar{n}_i e_i^2 \varrho_i, \quad (30)$$

[1] Diese Schlußfolgerung ist plausibel, aber nicht zwingend. Würde man nach (12) n_i^0 für N_i^0 setzen, so erhielte man auf der rechten Seite der Gl. (30) ein Zusatzglied

$$-\beta\frac{\partial}{\partial x}\frac{e^{-2\varkappa r}}{r^2}; \qquad 2\beta = \frac{4\pi e_k^2}{DkT}\cdot\frac{N}{v_k}\cdot\sum n_i e_i^4.$$

Das Ionenpotential hätte dann für binäre Salze in zweiter Näherung den Wert

$$\psi_k = \psi_k^0 + v_k\psi_k' + v_k S\frac{x}{r},$$

wobei S durch die Differentialgleichung

$$\Delta S - \frac{2}{r^2}S - \varkappa^2 S = \frac{\beta}{2\varkappa}\cdot\frac{1}{r^2}(e^{-2\varkappa r} - 2\varkappa A - 2\varkappa B r^3)$$

(A, B stellen Integrationskonstanten vor) definiert ist.

wenn wir uns auf binäre Salze beschränken (kleine Abweichungen von der Überführungszahl 0,5 sind belanglos, da es sich um ein Glied der zweiten Ordnung handelt, dagegen sind Säuren und Basen von der Betrachtung ausgeschlossen). Für ψ_k^0 wird wiederum der Wert (14) gesetzt.

Es ergibt sich entsprechend der von Debye und Hückel (pp. 309, 310) durchgeführten Rechnung

$$\psi_k' = -\varrho \frac{e_k}{DkT}\left\{\frac{e^{-\varkappa r}}{2} - \frac{d}{d(\varkappa r)}\frac{e^{-\varkappa r}}{r} - \frac{1}{(\varkappa r)^2}\right\}\frac{x}{r}, \quad (31)$$

in zweiter Näherung

$$\psi_k' = \varrho \frac{e_k}{6DkT}\varkappa\left(1 - \frac{3\varkappa r}{4}\right)x,$$

$$\psi_k = \frac{e_k}{D}\cdot\frac{e^{-\varkappa r}}{r} + \varrho v_k \cdot \frac{e_k}{6DkT}\varkappa\left(1 - \frac{3\varkappa r}{4}\right)x. \quad (32)$$

Hierzu tritt ein Glied $\text{const}\cdot\frac{x}{r^3}$; die Konstante verschwindet für punktförmige Ionen[1]). Die Zusatzfeldstärke beträgt, wie man unter Einführung der Randbedingungen für die Oberfläche des Ions in Analogie zum Gleichgewichtsfall (D.H. p. 192) findet,

$$-\varrho v_k \cdot \frac{e_k}{6DkT}\varkappa(1 - \varkappa a_k),$$

die auf das Ion wirkende Zusatzkraft hat den Wert

$$-\varrho v_k \cdot \frac{e_k^2}{6DkT}\varkappa(1 - \varkappa a_k). \quad (33)$$

11. Aus den Gleichungen (21), (25) und (33) gewinnt man schließlich an Stelle der Debye-Hückelschen Gleichung 42 (p. 316) folgende Beziehung zwischen Spannungsgefälle und Ionengeschwindigkeit

$$e_k X(1 - \varkappa b_k + \varkappa^2 b_k^2) - \varrho v_k \cdot \frac{e_k^2}{6DkT}\varkappa(1 - \varkappa a_k) = \varrho_k v_k \quad (34)$$

oder

$$\frac{v_k}{X} = \frac{e_k}{\varrho_k}\cdot\frac{1 - \varkappa b_k + \varkappa^2 b_k^2}{1 + \frac{\varrho}{\varrho_k}\cdot\frac{e_k^2\varkappa}{6DkT} - \frac{\varrho}{\varrho_k}\cdot\frac{e_k^2\varkappa^2}{6DkT}\cdot a_k}$$

Setzt man in den Gliedern zweiter Ordnung (dem Umstande entsprechend, daß es sich um Korrekturglieder handelt)

$$\varrho_k = \varrho; \quad b_k = b; \quad a_k = a \quad (36)$$

so erhält man durch Entwicklung des Nenners nach $\varkappa$

$$\frac{\Lambda}{\Lambda_0} = \frac{1}{X}\cdot\frac{\sum n_k e_k v_k}{\sum_{\varrho_k} n_k e_k^2} \quad (37)$$

$$= 1 - \varkappa\left[\frac{\varepsilon^2}{6DkT}w_1 + bw_2\right] + \varkappa^2\left[\left(\frac{\varepsilon^2}{6DkT}\right)^2\frac{\sum \nu_i z_i^6}{\sum \nu_i z_i^2} + \frac{\varepsilon^2}{6DkT}\cdot\frac{\sum \nu_i z_i^4}{\sum \nu_i z_i^2}\cdot b + b^2 + \frac{\varepsilon^2}{6DkT}\cdot a\cdot\frac{\sum \nu_i z_i^4}{\sum \nu_i z_i^2}\right].$$

Unter Einführung des Wertes

$$b = \frac{53{,}2}{\Lambda_0}\cdot 10^{-8}\sum \nu_i z_i^2$$

und den andern Zahlenwerte ergibt sich

$$\gamma'' = \frac{\Lambda}{\Lambda_0} = 1 - p\sqrt{\sum \nu_i \cdot c} + q\cdot c$$

$$p = 0{,}278 w_1 + \frac{24{,}7}{\Lambda_0} w_2 \cdot \frac{\sum \nu_i z_i^2}{2} \quad (18^0\text{C}) \quad (38)$$

$$q = 0{,}150\frac{\sum \nu_i z_i^6}{2^3} + 0{,}135\frac{\sum \nu_i z_i^4 \cdot \sum \nu_i z_i^2}{4}\cdot\frac{100}{\Lambda_0} + 0{,}123\left(\frac{\sum \nu_i z_i^2}{2}\right)^3\cdot\frac{10^4}{\Lambda_0^2} + 0{,}129\frac{\sum \nu_i z_i^4}{2}\cdot 10^8 a.$$

12. Ein Vergleich der Tabellen II (1. Näherung) und III (2. Näherung) zeigt, daß die Berücksichtigung der Einflüsse zweiter Ordnung in $\sqrt{c}$ tatsächlich eine bedeutende Ausdehnung des Bereiches zufolge hat, in dem Übereinstimmung zwischen Theorie und Messungsergebnissen besteht. Den Tabellen III und IV entnimmt man, daß die Leitfähigkeit der ein-einwertigen Salze in einem Konzentrationsbereich bis zu nahe einem zehntel Mol im Liter durch die Formel (38) sehr befriedigend wiedergegeben wird, sofern man von Salzen (KJO_3, $LiCl$) absieht, deren Überführungszahl von 0,5 stark abweicht. Man bemerkt insbesondere, daß die Formel, die an individuellen Konstanten nur die Grenzleitfähigkeit und den aus Gefrierpunktserniedrigungen berechneten statischen Ionenradius enthält, die individuellen Unterschiede der einzelnen Salze gut darstellt.

Die Leitfähigkeitsdaten sind der Zusammenstellung von Noyes und Falk, J. A. C. S. **34**, 454, 1912 entnommen, für KCl wurden überdies die Angaben von Weiland, J. A. C. S. **40**, 138, 1918 verwendet. Der Wert von a für KCl wurde der ersten Abhandlung von Debye und Hückel (p. 204) entnommen, für die andern Salze wurde a nach der Formel

$$1 - f_0 = 0{,}270\left(\frac{\sum \nu_i z_i^2}{\sum \nu_i}\right)^{\frac{3}{2}}\sqrt{\sum \nu_i \cdot c}\cdot\frac{\sum \nu_i z_i^2 a_i}{\sum \nu_i z_i^2}$$

nach Daten für die 0,1 n-Lösungen von Adams, J. A. C. S. **37**, 495, 1915, Hall und Harkins ibid. **38**, 2658, 1916 und Noyes und Falk, ibid. **32**, 1011, 1910 berechnet. Die genauere Formel für die Gefrierpunktserniedrigung (D. H. p. 202) würde ein wenig niedrigere Werte für a ergeben, doch kommt der Unterschied für den vorliegenden Fall kaum in Betracht. Die Zahlenwerte der Großen a, p, q, (Gl. (38)) sind in Tabelle V zusammengestellt.

1) Die an diese Konstante sich knüpfenden Folgerungen mögen in diesem Zusammenhang unerörtert bleiben.

Tabelle III.

Konzentration	0,00002	0,00005	0,000075	0,0001	0,0002	0,0005	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1
KCl γ''	0,99706	0,99536	0,99432	0,99344	0,99080	0,9856	0,9799	0,9720	0,9573	0,9420	0,9227	0,8927	0,8723
γ_v	99704	99556	99443	99344	99076	9857	9798	9718	9572	9421	9230	8899	8607
$1000(\gamma''-\gamma')$	+0,02	−0,20	−0,11	0,00	+0,04	−0,1	+0,1	+0,2	+0,1	−0,1	−0,3	+2,8	+11,6
$LiCl$ γ''				9918	9885	9820	9750	966	948	931	910	882	874
γ_v				9915	9885	9819	9750	966	949	952	911	878	846
$1000(\gamma''-\gamma')$				+0,3	0,0	+0,1	0,0	0	−1	−1	−1	+4	+28
KNo_3 γ''				9933	9906	9852	9792	971	955	937	914	871	831
γ_v				9929	9904	9845	9783	970	953	935	911	867	824
$1000(\gamma''-\gamma')$				+0,4	+0,2	+0,7	+0,9	+1	+2	+2	+3	+4	+7

Tabelle IV.

Konzentration	0,0001	0,0002	0,0005	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1
$NaCl$ γ''	0,9926	0,9897	0,9838	0,9774	0,969	0,952	0,935	0,916	0,885	0,869
γ_v	9920	9894	9835	9772	969	953	936	916	882	852
$1000(\gamma''-\gamma')$	+0,6	+0,3	+0,3	+0,2	0	−1	−1	0	+3	+17
$CsCl$ γ''	9936	9909	9857	9802	973	958	944			
γ_v	9934	9911	9862	9809	972	957	940			
$1000(\gamma''-\gamma')$	+0,2	−0,2	−0,5	−0,7	+1	+1	+4			
KBr γ''	9935	9909	9857	9801	973	958	943	925	897	880
γ_v	9913	9891	9838	9778	970	955	940	921	888	859
$1000(\gamma''-\gamma')$	+2,2	+1,8	+1,9	+2,3	+3	+3	+3	+4	+9	+21
$KBrO_3$ γ''				9776	968	951	933	908	865	826
γ_v				9804	970	954	934	910	868	830
$1000(\gamma''-\gamma')$				−2,8	−2	−3	−1	−3	−3	−4
$KClO_3$ γ''	9932	9903	9849	9787	970	954	936	912	871	832
γ_v	9919	9895	9839	9776	969	952	933	910	866	827
$1000(\gamma''-\gamma')$	+1,3	+0,8	+1,0	+1,1	+1	+2	+3	+2	+5	+5
KJO_3 γ''	9917	9883	9816	9741	964	943	921	891	836	781
γ_v	9913	9882	9819	9750	965	946	928	903	860	819
$1000(\gamma''-\gamma')$	+0,4	+0,1	−0,3	−0,9	−1	−3	−7	−12	−24	−38
$NaJO_3$ γ''	9907	9880	9811	9735	963	942	912	891	837	788
γ_v	9908	9876	9797	9714	960	939	917	890	842	801
$1000(\gamma''-\gamma')$	+0,1	+0,4	+1,4	+2,1	+3	+3	−5	+1	−5	−13

Tabelle V.

	$a \cdot 10^8$	f	φ
KCl	3,76	0,468	0,816
$LiCl$	7,5	592	1,38
KNo_3	0,8	473	0,43
$NaCl$	5,2	527	1,05
$CsCl$	4,3	463	0,87
KBr	4,3	465	0,88
$KBrO_3$	1,5	515	0,56
$KClO_3$	1,2	488	0,50
KJO_3	0,2	589	0,44
$NaJO_3$	0,4	606	0,59

Für KCl wurde die Grenzleitfähigkeit 129,90 Gl. (10) zugrunde gelegt; bei $CsCl$ wurde der merklich zu hohe Wert 133,5 (Noyes und Falk) durch den nach Gl. (5) berechneten (D. H. p. 320) 133,08 ersetzt. Im übrigen wurden die von Noyes und Falk angegebenen Grenzleitfähigkeiten benützt. Die Verwendung der nach (5) extrapolierten Werte würde bei einigen Salzen (insbesondere bei KBr) eine Verbesserung der Übereinstimmung herbeiführen.

Die Weiterführung der angewendeten Näherungen, die Ausdehnung auf andere Elektrolyttypen und die Anwendung auf ein umfangreicheres Zahlenmaterial sind in Angriff genommen.

Zusammenfassung.

1. Die Theorie von Debye und Hückel liefert ohne Verwendung von willkürlichen individuellen Konstanten eine gute Darstellung der für die verdünntesten Lösungen ein-einwertiger Salze vorliegenden Leitfähigkeitswerte, wenn man die hydrodynamischen Ionenradien b nach dem modifizierten Stokesschen Gesetz $\Re\varphi = 6\pi\eta bv$ bestimmt. Der empirische Korrekturfaktor φ der aus den Leitfähigkeitswerten eines Salzes (KCl) zu 0,694 berechnet wird, hat für alle ein-einwertigen Salze Geltung.

2. Unter Berücksichtigung des Ohmschen Gesetzes wird die Differentialgleichung für das Leitfähigkeitsproblem aufgestellt. Die Lösung wird bis zur zweiten Näherung für binäre Salze entwickelt. Das Ergebnis steht mit den für ein-einwertige Salze vorliegenden Messungen in einem Konzentrationsbereiche bis nahe 0,1 Mol im Liter in bester Übereinstimmung. Die Formel zweiter Näherung enthält (abgesehen von φ) keine willkürliche Konstante.

Wien, Techn. Hochsch., Lab. f. phys. Chem.

(Eingegangen 2. Dezember 1924.)

Die glühelektrische Elektronenemission bei Umwandlungs- und Schmelzpunkten.

(Berichtigung und Ergänzung.)

Von A. Goetz.

In einer früher an diesem Ort veröffentlichten Abhandlung über die glühelektrische Elektronenemission, insbesondere bei den Schmelzpunkten einiger Metalle[1]), habe ich den Verlauf der Elektronenemission als Funktion der Temperatur der Kathode in einem Intervall beschrieben, innerhalb dessen der Schmelzpunkt des Kathodenmaterials sich befand. Eine sich hierbei erweisende Änderung des Sättigungsstromes konnte mittels der Richardsonschen Emissionsgleichung auf eine Änderung ihrer beiden Konstanten — entweder der Zahl der Leitungselektronen N oder der glühelektrischen Austrittsarbeit γ — durch die logarithmische Darstellung der Gleichung zurückgeführt werden. Es wird nämlich diese Gleichung:

$$J = N \cdot \varepsilon \cdot \sqrt{RT/2m\pi} \cdot e^{-\gamma/RT} \qquad (1)$$

durch Logarithmierung umgewandelt in:

$$\begin{aligned} \lg J &= 0{,}5 \lg T = \lg (N \cdot \varepsilon) \\ &+ {}^1/_2 \lg (R/2\pi m) - \gamma/R \lg e \cdot 1/T; \end{aligned} \qquad (2)$$

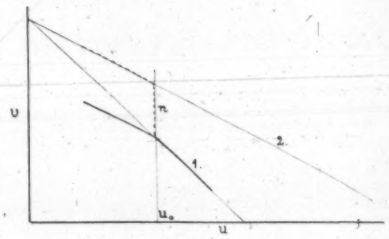
dieser Ausdruck entspricht der Gleichung der Geraden:

$$v = a - bu, \qquad (3)$$

wobei in a die Konstante N und in b die Konstante γ enthalten sind. Solange diese beiden einzigen Größen, deren Änderung durch z. B. das Schmelzen möglich ist, konstant bleiben, wird der Emissionsverlauf eine Gerade bilden, eine Änderung von γ wird eine Richtungsänderung derselben, eine von N eine Parallelverschiebung hervorrufen.

Die in der erwähnten Arbeit veröffentlichten Diagramme ergaben für den Schmelzpunkt eine Richtungsänderung der Geraden in dem Sinne, daß oberhalb dieses Punktes die Gerade flacher verlief, d. h. der Anstieg der Emission mit der Temperatur war oberhalb dieses Punktes kleiner als im festen Stoff. Hierdurch wurde ich damals zu dem formal unrichtigen Schluß gebracht, daß oberhalb des Schmelzpunktes die Austrittsarbeit größer geworden sei[2]). In Wirklichkeit bedeutet aber ein kleinerer Neigungswinkel der Geraden gegen die Abszisse, daß die Austrittsarbeit beim geschmolzenen Metall kleiner geworden ist, was durch die Vergrößerung des Energieinhalts des emittierenden Materials um die Schmelzwärme auch plausibler ist als die ursprüngliche Deutung.

Wie ich in meiner Arbeit ausführlich dargelegt habe, ist der kontinuierliche Übergang der Emissionsgeraden oberhalb und unterhalb des Schmelzpunktes vom Standpunkte der Richardsonschen Gleichung aus unerklärbar. In nebenstehender Figur sei Gl. (2) für zwei



verschiedene Werte von γ dargestellt. Die stark ausgezogenen Geraden stellen den qualitativen Verlauf der gemessenen Kurven dar. Da u reziproke Temperaturen bedeutet, so liegen rechts die niedrigen, links die hohen Temperaturen. Bei u_0 sei der Schmelzpunkt. Die Emission entspricht also für den festen Stoff einer Austrittsarbeit, welche der Neigung der Geraden 1 entspricht. Oberhalb des Schmelzpunktes entspricht sie der Geraden 2. Wenn nun die Emissionsänderung nur durch die Änderung von b in Gl. (3), d. h. von γ in (2) bedingt wäre, so müßte im Schmelzpunkt die Emission sprunghaft von 1 auf 2 steigen, also den punktiert gezeichneten Verlauf annehmen. Hierdurch wäre der physikalischen Bedingung, daß nämlich bei plötzlicher Verringerung der Austrittsarbeit die Elektronenemission steigen muß, Genüge getan. Die Emissionen werden erst bei $u = 0$ für alle Austrittsarbeiten gleich groß.

Dieser Sprung fehlt nun in Wirklichkeit und ist — wie inzwischen v. Laue[1]) nachgewiesen hat — thermodynamisch nicht denkbar. Im Sinne der Richardsonschen Gleichung kann das aber nur heißen, daß die Konstante N um soviel sinkt (in der Figur um n), daß der durch die Verringerung der Austrittsarbeit bedingte Zuwachs kompensiert wird. Da diese Deutung sehr unwahrscheinlich ist, weil man einen funktionellen Zusammenhang zwischen N und γ vorerst nicht konstruieren kann, so kann die Diskrepanz nur darauf zurückgeführt werden, daß die Gleichung (1) wohl formell den Emissionsverlauf für ein Intervall, das keine Zustands-

1) Goetz, Phys. Zeitschr. **24**, 377, 1923.

2) Den Hinweis auf diesen Irrtum verdanke ich befreundeten Mitgliedern des Physikalischen Instituts in Jena.

1) v. Laue, Sitzungsber. d. Preuß. Ak. d. Wiss. 32, 334, 1923.

änderung einbegreift, richtig wiedergibt, daß sie aber versagt, sobald dies nicht der Fall ist.

Von der hier berichtigten Aussage über das Vorzeichen der Änderung der Austrittsarbeit wird der sonstige Inhalt der Arbeit nicht berührt.

Es sei nun noch auf die merkwürdige Tatsache hingewiesen, daß bei dem untersuchten Umwandlungspunkt — dem A_4-Punkt des reinen Eisens — eine ähnliche Diskrepanz eintritt. Hier ist die Umwandlung des flächenzentrierten γ-Eisengitters in das raumzentrierte δ-Eisengitter mit einer Parallelverschiebung der Emissionsgeraden verbunden[1]. Dieser Vorgang müßte — da er auf eine Verringerung von N deutet — mit einer sprunghaften Verkleinerung des Sättigungsstromes verbunden sein, d. h. die Gerade müßte eine scharf ausgeprägte Diskontinuität besitzen. Die große Zahl der in diesem Bereich gemachten Beobachtungen läßt es unwahrscheinlich erscheinen, daß diese Diskontinuität übersehen sei. Trotz Eliminierung der Wärmetönung bleibt die Emission von 1400° bis etwa 1440° konstant, um erst hierauf wieder anzusteigen. Das entspricht der auch für diesen Fall begründeten Forderung v. Laue (l. c.), widerspricht aber, ebenso wie oben, dem, was die Emissionsgleichung für solchen Fall erwarten ließe.

1) Goetz, Phys. Zeitschr. **25**, 570, 1924.

Göttingen, Inst. f. Angewandte Elektrizität der Universität.

(Eingegangen 7. Januar 1925.)

Die Quantentheorie und die Rotverschiebung der Spektrallinien.

Von Johann Kudar.

Es folgt aus der allgemeinen Relativitätstheorie mit Hilfe der Vorstellung der „Atomuhren" eine Rotverschiebung $\nu = \nu_0 \sqrt{g_{00}}$ der Spektrallinien für alle Lichtquellen, die in einem Schwerefelde strahlen. Diese Atomuhrenvorstellung beruht auf einer Hypothese, nachdem die in Eigenzeit gemessenen Schwingungsfrequenzen der Atome an Orten verschiedenen Schwerepotentials einander gleich sein sollen. Ohne diese Uhrenhypothese heranzuziehen, werde ich in der vorliegenden Arbeit das Einsteinsche Rotverschiebungsgesetz für die wasserstoffähnlichen Serien und die Deslandres-Schwarzschildschen Bandenspektren ableiten.

Die Grundlagen meiner Betrachtungen sind:

a) Die Bewegungsgleichungen des Elektrons in der Mechanik der allgemeinen Relativitätstheorie;

b) die Sommerfeldschen Quantenbedingungen für bedingt periodische Systeme;

c) die Bohrsche Frequenzbedingung.

I.

Es bedeute m die Ruhmasse des Elektrons, e die Elementarladung, c die Lichtgeschwindigkeitskonstante, g_{ik} und φ_i das Gravitations- bzw. das elektromagnetische Feld. Zur Ableitung der Bewegungsgleichungen des Elektrons[1]:

$$mc^2\left(\sum_{k=0}^{3} g_{ik}\frac{d^2x_k}{ds^2} + \sum_{\alpha,\beta=0}^{3}\begin{bmatrix}\alpha\beta\\ i\end{bmatrix}\frac{dx_\alpha}{ds}\frac{dx_\beta}{ds}\right) = = -e\sum_{k=0}^{3}\left(\frac{\partial\varphi_i}{\partial x_k} - \frac{\partial\varphi_k}{\partial x_i}\right)\frac{dx_k}{ds} \qquad (1)$$

könnten wir die Lagrangesche Funktion:

$$L' = -mc^2\sqrt{\sum_{i,k=0}^{3} g_{ik}\frac{dx_i}{ds}\frac{dx_k}{ds}} - e\sum_{i=0}^{3}\varphi_i\frac{dx_i}{ds} \qquad (2)$$

mit Berücksichtigung der Nebenbedingung:

$$\sum_{i,k=0}^{3} g_{ik}\frac{dx_i}{ds}\frac{dx_k}{ds} = 1 \qquad (3)$$

aufstellen. Wir werden aber diesen Ansatz außer acht lassen, da die Funktion:

$$H' = \sum_{i=0}^{3}\frac{\partial L'}{\partial\frac{dx_i}{ds}}\frac{\partial x_i}{ds} - L'$$

identisch verschwindet, also die Hamilton-Jacobische Theorie bei Anwendung der Lagrangeschen Funktion (2) unmöglich ist. Wir können aber auch:

$$L = -\frac{mc^2}{2}\sum_{i,k=0}^{3} g_{ik}\frac{dx_i}{ds}\frac{dx_k}{ds} - e\sum_{i=0}^{3}\varphi_i\frac{dx_i}{ds} \qquad (4)$$

als Lagrangesche Funktion benutzen [ohne die Nebenbedingung (3) im vorhinein heranzuziehen]. Die zugehörigen Impulse sind:

$$y_i = \frac{\partial L}{\partial\frac{dx_i}{ds}} = -mc^2\sum_{k=0}^{3} g_{ik}\frac{dx_k}{ds} - e\varphi_i, \qquad (i = 0, 1, 2, 3) \qquad (5)$$

die Hamiltonsche Funktion:

$$H = \sum_{i=0}^{3} y_i\frac{dx_i}{ds} - L = -\frac{mc^2}{2}\sum_{i,k=0}^{3} g_{ik}\frac{dx_i}{ds}\frac{dx_k}{ds}, \qquad (6)$$

1) Vgl. z. B. Weyl, Raum—Zeit—Materie, 5. Aufl. S. 285.

Setzen wir in H an Stelle der $\frac{dx}{ds}$ mittels der Beziehungen (5) die x und y hinein. Dann ist:

$$H = H(\ldots x_i \ldots, \ldots y_i \ldots)$$

die Hamiltonsche Funktion der kanonischen Variablen x und y. H ist konstant, da die Eigenzeit explizit nicht auftritt. Aus (3) und (6) ergibt sich der Betrag dieser Konstante:

$$H = -\frac{mc^2}{2},$$

man hat also die Hamilton-Jacobische partielle Differentialgleichung:

$$\left.\begin{aligned} H\left(\ldots x_i \ldots, \ldots \frac{\partial S}{\partial x_i} \ldots\right) &= -\frac{mc^2}{2} \\ \left(y_i = \frac{\partial S}{\partial x_i}\right) & \end{aligned}\right| \quad (7)$$

Wenn das Feld stationär ist, d. h. die kosmische Zeit x_0 in den g_{ik} und φ_i explizit nicht vorkommt, so haben wir das Energieintegral:

$$\frac{\partial S}{\partial x_0} = \text{const} = W.$$

Die Energie W ist in gewöhnlichen Einheiten gemessen.

Es ist notwendig, zur eindeutigen Bestimmung des Energieintegrals eine bestimmte x_0-Variable zu wählen. Bei statischen Gravitationsfeldern ist diese richtige kosmische Zeit („statische Zeit") infolge der Orthogonalitätsbedingungen:

$$g_{01} = g_{02} = g_{03} = 0$$

a priori gegeben.

Im stationären Falle reduziert sich (7) auf:

$$H\left(x_1, x_2, x_3; W, \frac{\partial S}{\partial x_1}, \frac{\partial S}{\partial x_2}, \frac{\partial S}{\partial x_3}\right) = -\frac{mc^2}{2}.$$

Wenn in dieser Differentialgleichung die Separation der Variablen möglich ist, so können wir die Quantenbedingungen:

$$\oint y_i dx_i = n_i h c \quad (8)$$

aufstellen. Wir werden nämlich beweisen, daß diese „relativistischen" Quantenbedingungen mit den gewöhnlichen Quantenbedingungen vollkommen identisch sind.

Die Sommerfeldschen Quantenbedingungen fordern eine Lagrangesche Funktion, in der die unabhängige Variable die kosmische Zeit x_0 ist. Um das zu erreichen, eliminieren wir die Eigenzeit aus den Bewegungsgleichungen mittels der Relation:

$$\frac{ds}{dx_0} = \sqrt{\sum_{i,k=0}^{3} g_{ik} \frac{dx_i}{dx_0} \frac{dx_k}{dx_0}}. \quad (9)$$

Dann nehmen die Bewegungsgleichungen (1) die folgende Form an:

$$\left.\begin{aligned} mc^2 \Bigg| \sum_{k=0}^{3} g_{ik} \frac{d}{dx_0} \left(\frac{\frac{dx_k}{dx_0}}{\sqrt{\sum_{\alpha,\beta=0}^{3} g_{\alpha\beta} \frac{dx_\alpha}{dx_0} \frac{dx_\beta}{dx_0}}} \right) + \frac{\sum_{\alpha,\beta=0}^{3} \left[\begin{matrix}\alpha\beta \\ i\end{matrix}\right] \frac{dx_\alpha}{dx_0} \frac{dx^\beta}{dx_0}}{\sqrt{\sum_{\alpha,\beta=0}^{3} g_{\alpha\beta} \frac{dx_\alpha}{dx_0} \frac{dx_\beta}{dx_0}}} \Bigg| & \\ = -e \sum_{k=0}^{3} \left(\frac{\partial \varphi_i}{\partial x_k} - \frac{\partial \varphi_k}{\partial x_i} \right) \frac{dx_k}{dx_0}. & \\ (i = 0, 1, 2, 3) & \end{aligned}\right| \quad (10)$$

Wir werden sehen, daß die nullte Gleichung in (10) das Energieintegral repräsentiert. (Ich betone, daß x_0 in den g_{ik} und φ_i explizit nicht auftritt.) Die übrigen drei Gleichungen lassen sich aus der Lagrangeschen Funktion:

$$\left.\begin{aligned} L^{(x_0)} = -mc^2 \sqrt{\sum_{i,k=0}^{3} g_{ik} \frac{dx_i}{dx_0} \frac{dx_k}{dx_0}} & \\ - e \sum_{i=0}^{3} \varphi_i \frac{dx_i}{dx_0} & \end{aligned}\right| \quad (11)$$

ableiten.

Die dieser Lagrangeschen Funktion entsprechende Hamiltonsche Funktion ist:

$$\left.\begin{aligned} H^{(x_0)} = \sum_{i=1}^{3} \frac{\partial L^{(x_0)}}{\partial \frac{dx_i}{dx_0}} \frac{dx_i}{dx_0} - L^{(x_0)} & \\ = mc^2 \frac{\sum_{k=0}^{3} g_{0k} \frac{dx_k}{dx_0}}{\sqrt{\sum_{\alpha,\beta=0}^{3} g_{\alpha\beta} \frac{dx_\alpha}{dx_0} \frac{dx_\beta}{dx_0}}} & \\ + e\varphi_0 = \text{const}. & \end{aligned}\right| \quad (12)$$

Differentieren wir (12) nach x_0, so ergibt sich eben die nullte Gleichung in (10).

Die räumlichen Impulse der Lagrangeschen Funktion (4) sind:

$$y_i = -mc^2 \sum_{k=0}^{3} g_{ik} \frac{dx_k}{ds} - e\varphi_i, \quad (i = 1, 2, 3) \tag{13}$$

die Impulse der Lagrangeschen Funktion (11):

$$y_i^{(x_v)} = \frac{\partial L^{(x_v)}}{\partial \frac{dx_i}{dx_0}} = -mc^2 \frac{\sum_{k=0}^{3} g_{ik} \frac{dx_k}{dx_0}}{\sqrt{\sum_{\alpha,\beta=0}^{3} g_{\alpha\beta} \frac{dx_\alpha}{dx_0} \frac{dx_\beta}{dx_0}}} - e\varphi_i. \tag{14}$$

$(i = 1, 2, 3)$

Mit Berücksichtigung der Relation (9) folgt:

$$y_i = y_i^{(x_v)}. \tag{15}$$

Wenn wir in (14) $dx_0 = cdt$ setzen, so bekommen wir die Lagrangesche Funktion

$$L^{(t)} = -mc^2 \sqrt{g_{00} + \frac{2}{c} \sum_{i=1}^{3} g_{0i} \frac{dx_i}{dt} + \frac{1}{c^2} \sum_{i,k=1}^{3} g_{ik} \frac{dx_i}{dt} \frac{dx_k}{dt}} - e\varphi_0 - \frac{e}{c} \sum_{i=1}^{3} \varphi_i \frac{dx_i}{dt}, \tag{16}$$

in der die Zeit t in gewöhnlicher Einheit gemessen wird. Für die Impulse von $L^{(t)}$:

$$y_i^{(t)} = \frac{\partial L^{(t)}}{\partial \frac{dx_i}{dt}} \tag{17}$$

können wir die Sommerfeldschen Quantenbedingungen:

$$\oint y_i^{(t)} dx_i = n_i h \tag{8a}$$

aufstellen.

Der Zusammenhang zwischen $y_i^{(t)}$ und y_i ergibt sich aus (14), (15) und (17):

$$y_i^{(t)} = \frac{1}{c} y_i,$$

demzufolge die Quantenbedingungen (8) mit den gewöhnlichen Quantenbedingungen (8a) identisch sind.

II.

Nach Einstein[1]) können wir mit einer hinreichenden Annäherung die Maßbestimmung für das Gravitationsfeld der Sonne in heliozentrischen Koordinaten in der Form:

$$\left.\begin{aligned} ds^2 = &\left(1 - \frac{2kM}{c^2} \frac{1}{\sqrt{x_1^2 + x_2^2 + x_3^2}}\right) dx_0^2 \\ &- \left(1 + \frac{2kM}{c^2} \frac{1}{\sqrt{x_1^2 + x_2^2 + x_3^2}}\right) \\ &\cdot (dx_1^2 + dx_2^2 + dx_3^2) \end{aligned}\right\} \tag{18}$$

(k = Newtonsche Gravitationskonstante, M = Masse der Sonne)

[1]) Vier Vorlesungen, S. 57–58.

ansetzen. Man muß aber den Anfangspunkt des Koordinatensystems in den Atomkern setzen, d. h. die Transformation:

$$x_1 = a + \xi, \quad x_2 = \eta, \quad x_3 = \zeta$$

(a = Abstand des Atoms vom Sonnenmittelpunkt)

einführen. Dann wird die Maßbestimmung (18):

$$ds^2 = \left(1 - \frac{2kM}{c^2 a} \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{2\xi}{a} + \frac{r^2}{a^2}}}\right) dx_0^2 - \left(1 + \frac{2kM}{c^2 a} \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{2\xi}{a} + \frac{r^2}{a^2}}}\right) (d\xi^2 + d\eta^2 + d\zeta^2),$$

worin $r^2 = \xi^2 + \eta^2 + \zeta^2$ der Abstand des Elektrons vom Atomkern ist. Wir vernachlässigen $\frac{r^2}{a^2}$ (diese Vernachlässigung bedeutet die „Homogenisierung" des Feldes) und begnügen uns mit der Näherung:

$$\frac{1}{\sqrt{1 + \frac{2\xi}{a}}} \sim 1 - \frac{\xi}{a}.$$

So bekommen wir die Maßbestimmung des homogenen Feldes an der Sonnenoberfläche:

$$\left.\begin{aligned} ds^2 = &\left[1 - \frac{2kM}{c^2 a}\left(1 - \frac{\xi}{a}\right)\right] dx_0^2 \\ &- \left[1 + \frac{2kM}{c^2 a}\left(1 - \frac{\xi}{a}\right)\right] (d\xi^2 + d\eta^2 + d\zeta^2). \end{aligned}\right\} \tag{19}$$

Die der Wirkung der Gravitation entsprechenden Teile der Bewegungsgleichungen sind in erster Näherung:

$$\frac{d^2 x_i}{d x_0^2} = -\frac{1}{2}\frac{\partial g_{00}}{\partial x_i}, \qquad (i = 1, 2, 3),$$

also in unserem Falle:

$$\frac{d^2 \xi}{d x_0^2} = -\frac{kM}{c^2 a^2}, \quad \frac{d^2 \eta}{d x_0^2} = \frac{d^2 \zeta}{d x_0^2} = 0.$$

Die in diesen Gleichungen näherungsweise ausgedrückte dynamische Wirkung der Gravitation wird nur ein Analogon des Starkeffektes liefern[1]. Wir werden diesen Effekt wegen seiner Größenordnung $\left(\text{Feldstärke} = \frac{kM}{a^2}\right)$ außer acht lassen.

Diesen Effekt verursacht das Glied:

$$\frac{2kM}{c^2 a^2}\xi$$

in den Koeffizienten der Maßbestimmung. Also dürfen wir ohne Beeinträchtigung der Genauigkeit die Maßbestimmung in der Form:

$$ds^2 = g_{00} dx_0^2 - \frac{1}{g_{00}}(dx_1^2 + dx_2^2 + dx_3^2) \qquad (20)$$

ansetzen, wo $g_{00} = 1 - \frac{2kM}{c^2 a}$ ist und x_1, x_2, x_3 die rechtwinkligen Koordinaten in bezug auf den Atomkern bedeuten. Das ist eine Maßbestimmung mit konstanten Koeffizienten.

Infolge der Maßbestimmung (20) lautet das elektrostatische Potential des Atomkernes, d. h. die zeitliche kovariante Komponente des elektromagnetischen Vierervektors:

$$\varphi_0 = -g_{00}\frac{ez}{r},$$

wo z die Kernladungszahl bedeutet.

Das versteht sich aus der folgenden Überlegung[2]:

Es seien mit einem Strich die Größen in einem Koordinatensystem bezeichnet, in welchem die Lorentzsche Maßbestimmung:

$$ds^2 = dx_0'^2 - dx_1'^2 - dx_2'^2 - dx_3'^2$$

gilt, und ohne Strich in unserem Koordinatensystem, dessen Linienelement durch (20) gegeben ist.

Dann gilt:

$$\varphi_0 = \varphi_0' \frac{\partial x_0'}{\partial x^0} = \varphi_0' \sqrt{g_{00}},$$

wo $\varphi_0' = -\frac{ez}{r'}$ ist; also wegen $r' = \frac{r}{\sqrt{g_{00}}}$ folgt:

$$\varphi_0 = -g_{00}\frac{ez}{r},$$

wie behauptet.

Also lautet die Lagrangesche Funktion für ein wasserstoffähnliches Atom in Polarkoordinaten:

$$L = -\frac{mc^2}{2}\left[g_{00}\left(\frac{dx_0}{ds}\right)^2 - \frac{1}{g_{00}}\left[\left(\frac{dr}{ds}\right)^2 + r^2\left(\frac{d\varphi}{ds}\right)^2\right]\right] + g_{00}\frac{e^2 z}{r}\frac{dx_0}{ds}, \qquad (21)$$

die Impulse:

$$\left.\begin{aligned} \Xi &= \frac{\partial L}{\partial \frac{dx_0}{ds}} = -mc^2 g_{00}\frac{dx_0}{ds} + g_{00}\frac{e^2 z}{r}, \\ \mathsf{P} &= \frac{\partial L}{\partial \frac{dr}{ds}} = \frac{mc^2}{g_{00}}\frac{dr}{ds}, \\ \Phi &= \frac{\partial L}{\partial \frac{d\varphi}{ds}} = \frac{mc^2}{g_{00}} r^2 \frac{d\varphi}{ds}, \end{aligned}\right\} \qquad (22)$$

die Hamiltonsche Funktion:

$$H = -\frac{g_{00}}{2mc^2}\left[\left(\frac{\Xi}{g_{00}} - \frac{e^2 z}{r}\right)^2 - \left(\mathsf{P}^2 + \frac{1}{r^2}\Phi^2\right)\right] = -\frac{mc^2}{2}, \qquad (23)$$

die Hamilton-Jacobische partielle Differentialgleichung:

$$\left(\frac{W}{g_{00}} - \frac{e^2 z}{r}\right)^2 - \left(\frac{\partial S}{\partial r}\right)^2 - \frac{1}{r^2}\left(\frac{\partial S}{\partial \varphi}\right)^2 = \frac{m^2 c^4}{g_{00}}, \qquad (24)$$

die Quantenbedingungen:

$$\frac{\partial S}{\partial \varphi} = \frac{nhc}{2\pi}, \qquad (25)$$

$$\oint \frac{\partial S}{\partial r} dr = \oint \sqrt{A + \frac{2B}{r} + \frac{C}{r^2}}\, dr = n'hc, \qquad (26)$$

$$A = \frac{W^2}{g_{00}^2} - \frac{m^2 c^4}{g_{00}}, \quad B = -\frac{We^2 z}{g_{00}}, \quad C = \left(\frac{nhc}{2\pi}\right)^2 + e^4 z^2. \qquad (27)$$

Der Wert des Phasenintegrals (26) ist:

$$\oint \sqrt{A + \frac{2B}{r} + \frac{C}{r^2}}\, dr = 2\pi\sqrt{-1}\frac{B}{\sqrt{A}} - 2\pi\sqrt{-C},$$

woraus mit Berücksichtigung der Quantenbedingung (26) folgt:

$$\frac{n'hc}{2\pi} + \sqrt{-C} = \sqrt{-1}\frac{B}{\sqrt{A}}$$

1) Wir setzen voraus, daß der Atomkern sich in Ruhe befindet. Bewegt sich das ganze Atom, so wird sich nur ein Dopplereffekt superponieren.

2) Auf diese wichtige Wendung, welche für die ganze Schlußweise entscheidend ist, hat Herr W. Pauli jr. mich aufmerksam gemacht.

und nach Quadrieren und Einsetzen der Werte (27):

$$\frac{h^2c^2}{4\pi^2}\left(n'+\sqrt{n^2-\frac{4\pi^2e^4z^2}{h^2c^2}}\right)^2 = \frac{W^2e^4z^2}{g_{00}^2}\cdot\frac{1}{\frac{W^2}{g_{00}^2}-\frac{m^2c^4}{g_{00}}}$$

Daraus ergibt sich die gequantelte Energie:

$$W=\frac{mc^2\sqrt{g_{00}}}{\sqrt{1+\frac{\alpha^2z^2}{(n'+\sqrt{n^2-\alpha^2z^2})^2}}}, \qquad (28)$$

$$\nu_0 = mc^2\left(\sqrt{1+\frac{\alpha^2z^2}{(k'+\sqrt{k^2-\alpha^2z^2})^2}}^{-1}-\sqrt{1+\frac{\alpha^2z^2}{(n'+\sqrt{n^2-\alpha^2z^2})^2}}^{-1}\right)$$

die Sommerfeldsche Feinstrukturformel der wasserstoffähnlichen Spektren bedeutet.

Damit ist die Einsteinsche Rotverschiebung für die wasserstoffähnlichen Serien abgeleitet.

III.

Quantentheoretisch deutet man die Deslandres-Schwarzschildschen reinen Rotationsspektren mit Hilfe des Rotators, d. h. mit Hilfe einer fiktiven Masse, welche auf einer fixierten Kreisbahn gleichmäßig rotiert.

Es sei

$$J=\mu r'^2$$

das Trägheitsmoment des Rotators in einem Koordinatensystem, in welchem die Lorentzsche Maßbestimmung gilt. So wird das Trägheitsmoment in unserem Koordinatensystem (dessen Maßbestimmung durch (20) gegeben ist):

$$J=\frac{\mu r^2}{g_{00}}.$$

Dann lautet die Lagrangesche Funktion des Rotators:

$$L=-\frac{\mu c^2}{2}g_{00}\left(\frac{dx_0}{ds}\right)^2+\frac{c^2J}{2}\left(\frac{d\varphi}{ds}\right)^2. \qquad (29)$$

$$(J=\text{const.})$$

Die Impulse von (29) sind:

$$\Xi=-\mu c^2 g_{00}\frac{dx_0}{ds}, \quad \Phi=c^2J\frac{d\varphi}{ds},$$

die Hamilton-Jacobische Differentialgleichung:

$$\frac{1}{g_{00}}\left(\frac{\partial S}{\partial x_0}\right)^2-\frac{\mu}{J}\left(\frac{\partial S}{\partial\varphi}\right)^2=\mu^2c^4, \qquad (30)$$

das Energieintegral:

$$\frac{\partial S}{\partial x_0}=\text{const.}=W, \qquad (31)$$

die Quantenbedingung:

$$\frac{\partial S}{\partial\varphi}=\frac{nhc}{2\pi}. \qquad (32)$$

worin

$$\alpha=\frac{2\pi e^2}{hc}$$

die Feinstrukturkonstante bezeichnet.

Nach Anwendung der Bohrschen Frequenzbedingung:

$$h\nu=W(k,k')-W(n,n')$$

folgt aus (28):

$$\nu=\nu_0\sqrt{g_{00}},$$

wo

$$\nu_0=\frac{1}{8\pi^2J}(k^2-n^2)$$

die Deslandres-Schwarzschildsche Frequenz bedeutet.

Dieses Resultat fordert ebenfalls die Einsteinsche Rotverschiebung.

Dann ergibt sich aus (30) die gequantelte Energie:

$$W=\mu c^2\sqrt{g_{00}}\cdot\sqrt{1+\frac{1}{\mu c^2}\frac{n^2h^2}{4\pi^2J}}\cdot \approx \mu c^2\sqrt{g_{00}}+\sqrt{g_{00}}\frac{n^2h^2}{8\pi^2J}. \qquad (33)$$

Nach Anwendung der Frequenzbedingung folgt aus (33):

$$\nu=\nu_0\sqrt{g_{00}},$$

worin

$$\nu_0=\frac{h}{8\pi^2J}(k^2-n^2)$$

die Deslandres-Schwarzschildsche Frequenz bedeutet.

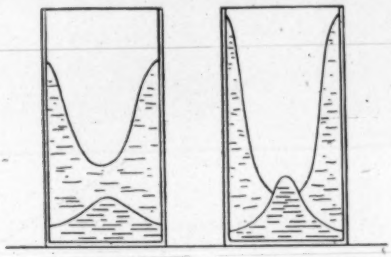
Dieses Resultat fordert ebenfalls die Einsteinsche Rotverschiebung.

(Eingegangen 26. November 1924.)

Ein scheinbar widersinniger (rätselhafter) Fliehkraftversuch.

Von M. v. Schwarz.

Man bringt in ein Zylinderglas von etwa 10 cm Durchmesser und rund 20 cm Höhe etwa $^1/_4$ kg Schweröl (der Destillation von Steinkohlenteer) vom spezifischen Gewicht etwas über 1,0 und schichtet vorsichtig etwa 8 bis 10 cm Wasser darüber. Dann rührt man mit einem Stab, zuerst langsam, dann immer rascher in einer Richtung um. Dadurch steigt das Wasser in bekannter Weise am Rande hoch. Bemerkenswert ist aber, daß das Öl dabei in der Mitte hochgedrückt wird, wie es die Skizze A in Fig. 1 veranschaulicht. Wenn man die Dichte und die Viskosität des Öles richtig errät, so kann das Öl beim Versuche sogar in der Mitte kuppenförmig (nach Skizze B) über die Wasseroberfläche herausragen.



A B

Dieser scheinbare Widerspruch gegen das Fliehkraftgesetz ist wohl auf die größere Reibung des dickflüssigen Öles an der Glaswand, insbesondere am Boden des Gefäßes, zurückzuführen, wodurch seine Umlaufsgeschwindigkeit gegenüber dem Wasser, wesentlich verzögert wird. Wäre die Umlaufsgeschwindigkeit des Öls = 0, so würde die Trennungsfläche Wasser—Öl als eine Membran zu betrachten sein, die sich unter der Einwirkung des im Querschnitt ungleichmäßig verteilten Druckes deformiert. Eine ganz dünne, sehr dehnbare Gummihaut, die an Stelle der Öloberfläche angebracht wird, müßte eigentlich die Verhältnisse noch anschaulicher darstellen lassen.

Auf der Drehscheibe gelingt dieser Versuch nicht, denn da wird das Öl rascher mitgenommen wie das Wasser, und steigt am Rande in die Höhe, wie es ja den Fliehkraftgesetzen entspricht. Das Schweröl dürfte noch bei manchen anderen hydrostatischen Versuchen geeignet sein, innere Beziehungen in bewegten Flüssigkeiten anschaulich zu machen.

Anmerkung. Diese Beboachtung hatte ich schon im Jahre 1907 gemacht, doch erst jetzt höre ich, daß diese Erscheinung nicht allgemein bekannt ist und komme einer Aufforderung nach, darüber zu berichten.

München, Dezember 1924.

(Eingegangen 10. Dezember 1924.)

Über eine neue Erscheinung am Diamagnetismus der Gase.

(Vortrag, gehalten auf der 88. Versammlung der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte in Innsbruck, vom 21. bis 27. September 1924.)

Von A. Glaser.

Auf Anregung von Herrn Geheimrat W. Wien wurde im Physikalischen Institut der Universität München eine neue Methode zur Messung der Suszeptibilität von Gasen ausgearbeitet. Sie benützt die ponderomotorische Wirkung des Magnetfeldes auf ein zylindrisches, im Schwerpunkt an einem dünnen Quarzfaden aufgehängtes, also in der Horizontalebene drehbares Stäbchen von der Suszeptibilität $\varkappa_0$, welches von einem Gase von der Suszeptibilität $\varkappa_r$ umgeben ist. Das Moment der am Stäbchen angreifenden Kraft berechnet sich zu:

$$\left.\begin{aligned}\mathfrak{M} &= (\varkappa_0 - \varkappa_r)\int_v [\tfrac{1}{2}\,\mathrm{grad}\,H^2,\ \mathfrak{r}]\,dv \\ &= (\varkappa_0 - \varkappa_r)\mathfrak{A}\,,\end{aligned}\right\} \quad (1)$$

wobei $\varkappa_0$ und $\varkappa_r$ von der Stärke $\mathfrak{H}$ und der Inhomogenität $\frac{\partial H}{\partial \mathfrak{s}}$ des Feldes unabhängig angenommen werden. $\mathfrak{r}$ bedeutet den Abstand des Volumelements von der Drehachse. Durch das Einschalten des Feldes wird das Stäbchen aus seiner Ruhelage gedreht. Mit Hilfe eines Torsionskopfes wird es sodann in seine alte Lage retordiert. Der Retorsionswinkel bildet ein Maß für das Moment:

$$\mathfrak{M} = -\,\mathfrak{B}\alpha_r\,, \quad (2)$$

wo $\mathfrak{B}$ das Torsionsmoment des Quarzfadens für 1° Drehung ist. Wäre $\mathfrak{A}$ und $\mathfrak{B}$ bekannt, so könnte man ohne weiteres, da $\varkappa_0$ aus einer Messung im Vakuum, wo $\varkappa_r = 0$ ist, bestimmt, werden kann, die Suszeptibilität des betreffenden Gases zu

$$\varkappa_r = \varkappa_0 + \alpha_r \frac{\mathfrak{A}}{\mathfrak{B}} \quad (3)$$

berechnen. $\mathfrak{B}$ ließe sich leicht bestimmen. Dagegen ist eine der sonstigen Genauigkeit der Methode entsprechende Bestimmung von $\mathfrak{A}$ durch topographische Ausmessung des Feldes unmöglich. Die Methode ist also lediglich für relative Messungen zu gebrauchen, was für unsere Zwecke auch vollauf genügt, da für eine Reihe von Gasen die Absolutwerte der Suszeptibilitäten bei Atmosphärendruck aus neueren Messungen von Také Soné[1] und Wills und Hector[2] mit hinreichender Genauigkeit bekannt sind. Kennt man nämlich die Suszeptibilität $\varkappa_1$ eines Vergleichsgases, so kann man mit Hilfe der Retorsionswinkel α_0, α_1, α_2 im Vakuum, im Vergleichsgase und im zu untersuchenden Gase die gewünschte Suszeptibilität bestimmen:

$$\varkappa_2 = \varkappa_1 \frac{\alpha_2 - \alpha_0}{\alpha_1 - \alpha_0}\,. \quad (4)$$

Mit Rücksicht auf die Empfindlichkeit der Methode und die allseitige Verwendbarkeit des

1) Phil. Mag. (6), **39**, 305, 1920.
2) Phys. Rev. **21**, 475, 1923; **23**, 209, 1924.

Apparates erscheint es zweckmäßig, das Stäbchen paramagnetisch zu machen.

Da nun aber die paramagnetische Suszeptibilität nach dem Curieschen Gesetz

$$\varkappa = \frac{C}{T} \qquad (5)$$

von der Temperatur abhängt, so war zu erwarten, daß das Stäbchen einen nicht geringen Temperaturkoeffizienten aufweisen würde. In der Tat machten sich Temperaturschwankungen von 0,1° schon störend bemerkbar, so daß es notwendig war, einen automatisch regulierten Wasserthermostaten, dessen Temperatur nur um einige Hundertstel Grad schwanken durfte, zu benutzen. Die Temperatur wurde kontrolliert mit Hilfe eines kupferkonstanten Thermoelementes, dessen eine Lötstelle sich im Versuchsraum befand, die andere in einem Eisthermostaten. Zur Messung der Thermoströme diente ein empfindliches Spiegelgalvanometer. Diese Anordnung hatte eine Empfindlichkeit von 0,0075° pro Skalenteil.

Die Anwendung von Gleichung (4) setzt voraus, daß während der ganzen Dauer eines Versuches $\mathfrak{H}$, d. h. Feldstärke und Inhomogenität konstant bleiben. Der Betriebsstrom des Magneten, der von einer Akkumulatorenbatterie geliefert wurde, mußte daher mit Hilfe eines empfindlichen Ampèremeters, das 0,01 Amp. noch zu schätzen erlaubte, konstant gehalten werden. Stromschwankungen von 0,02 Amp. störten schon ganz erheblich. Zur Kontrolle des Feldes diente eine Wismutspirale, deren Widerstandsänderung mit Hilfe einer Brückenanordnung und eines Spiegelgalvanometers verfolgt werden konnte. Dies war besonders nötig bei Inbetriebnahme des Magneten zur Feststellung des Eintrittes stationärer Verhältnisse, welche sich erst dann einstellten, wenn der ganze Magnet betriebswarm war.

Zur Messung der Drucke diente ein Quecksilberbarometer mit Millimeterteilung.

Die hier in kurzen Zügen geschilderte Versuchsanordnung ist in Fig. 1—3 veranschaulicht. Ihre Empfindlichkeit betrug im Höchstfalle $1 \cdot 10^{-12}$.

Mit dieser Anordnung wurde nun die Druckabhängigkeit der diamagnetischen Suszeptibilität untersucht. Die Messungen wurden zunächst ausgeführt an Wasserstoff, Stickstoff und Kohlensäure[1]). Besonderes Augenmerk wurde auf die Reinigung der Gase, vor allem von Sauerstoff, gerichtet. Ihre Reinheit wurde festgestellt durch die Konstanz der Retorsionswinkel für mehrere Füllungen mit verschiedenen Einströmungsgeschwindigkeiten. Die Gase wurden meist bis etwa Atmosphärendruck oder etwas darüber eingefüllt, dann sukzessive ab-

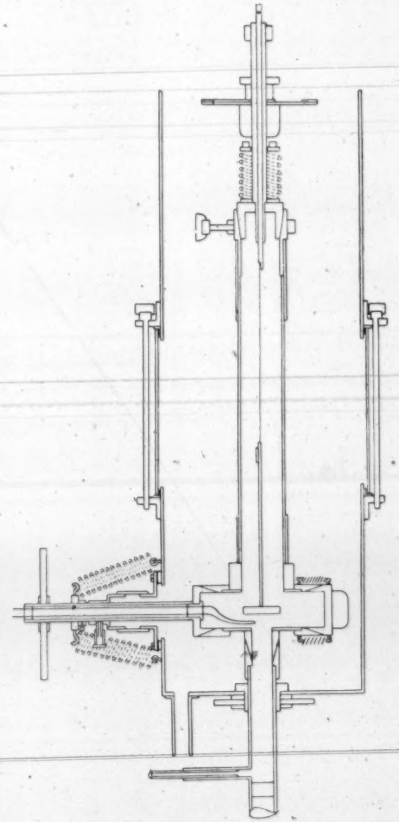


Fig. 1.

gepumpt und jeweils die Retorsionswinkel gemessen. Doch wurden die Versuche gelegentlich auch umgekehrt ausgeführt, um die Umkehrbarkeit der erhaltenen Druckkurve sicher zu stellen. Von großer Wichtigkeit ist hierbei, daß man — besonders bei tiefen Drucken — nach einer Druckänderung längere Zeit bis zur Bestimmung des Retorsionswinkels ver-

1) Wasserstoff: L. Moser, Die Reindarstellung von Gasen, S. 30. III.
Stickstoff: ebenda, S. 79, II.
Kohlensäure: ebenda, S. 115, IV.

streichen läßt, da sonst die erhaltenen Werte gefälscht sind durch die sich infolge des Joule-Thomson-Effektes beim Ein- bzw. Ausströmen ändernden Temperaturen, welche noch nicht wieder ausgeglichen sind, was naturgemäß beim Glasstäbchen längere Zeit dauert.

Ferner hat es sich gezeigt, daß es vermieden werden muß, daß das Stäbchen, sei es

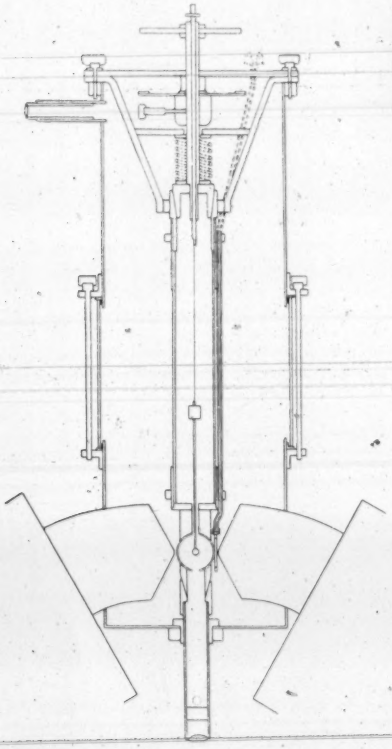


Fig. 2.

durch das Abpumpen oder Einfüllen des Gases oder durch Stoß usw. stark ins Schwingen kommt, da sonst Verschiebungen des Nullpunktes (Vakuum im Felde) eintreten. Es konnte jedoch kein irgendwie gearteter Zusammenhang zwischen Schwingungen und Nullpunktsverschiebung gefunden werden.

Die gewonnenen Resultate sind in Fig. 4—6 als Druck-Suszeptibilität-Diagramme dargestellt. Aus ihnen ergibt sich nun, daß die Suszeptibili-

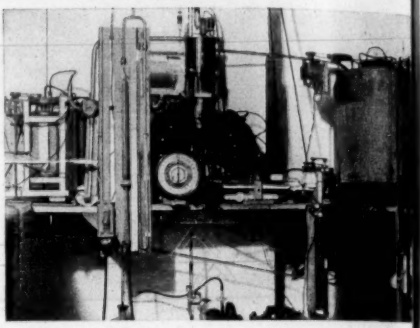


Fig. 3.

tät jedes der untersuchten diamagnetischen Gase, wenn man von höheren Drucken zu niedrigeren schreitet, zunächst proportional mit dem Drucke abnimmt. Bei einem bestimmten Drucke biegt bei jedem Gase die Suszeptibilitätskurve von der der druckproportionalen Suszeptibilitätsabnahme entsprechenden Geraden ab. Die Suszeptibilitäten werden größer und nähern sich dem dreifachen Betrage des Wertes, den man bei druckproportionaler Abnahme

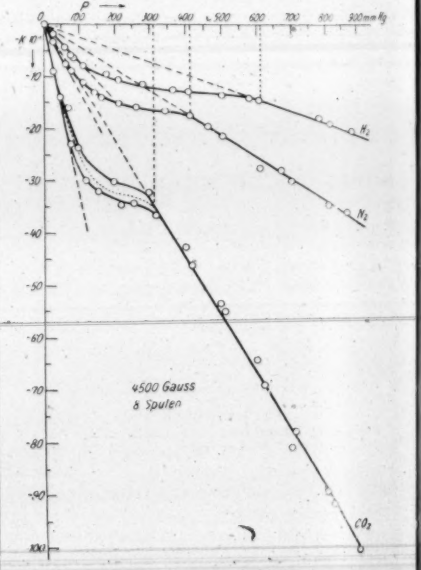


Fig. 4.

erwartet hätte. Bei den einzelnen Gasen erfolgt das Abbiegen von der Geraden in der Reihenfolge der Molekulargewichte. Durch Verminderung der Feldstärke scheint eine Verschiebung der Stelle des Abbiegens von der Geraden nach niedrigeren Drucken zu erfolgen. Dies letztere erscheint jedoch nicht völlig

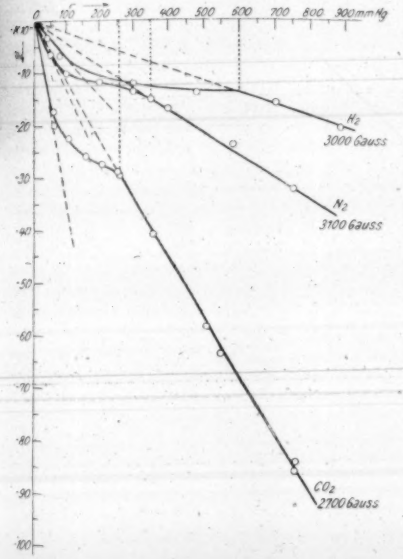


Fig. 5.

gesichert, da mit den derzeitigen Mitteln keine hinreichende Veränderung der Feldstärken möglich war. Es wird dies noch Gegenstand einer besonderen Untersuchung sein. In Fig. 4 fällt auf, daß sich die Kurve für Kohlensäure an der Stelle des Abbiegens von der Geraden gabelt. Es ist möglich, daß hieran äußere Einflüsse beteiligt sind, welche ihre Quelle in einem Umbau haben können, welcher vor der einen der beiden Messungsreihen erfolgte, z. B. in einer unbeachtet gebliebenen Verminderung der Feldstärke.

Die Vergrößerung der Suszeptibilität auf den dreifachen Betrag, die wir soeben feststellten, kann kaum anders gedeutet werden als dadurch, daß eine Orientierung der Moleküle relativ zur Feldrichtung eintritt. Durch die klassische Theorie, nach der die Moleküle lediglich eine Präzessionsbewegung (Larmorpräzession) ausführen würden, ist das beobachtete Verhalten nicht zu erklären. Wie weit die Quantentheorie eine solche Möglichkeit ergibt, läßt sich gegenwärtig nicht ohne weiteres sagen. Immerhin wird man nicht fehlgehen, wenn man behauptet, daß die Tatsache der Orientierung allein durch sie erklärt werden kann. Dagegen wird man vielleicht erwarten, daß die klassische Theorie Aufschluß gibt über die Größe des Zahlenfaktors, mit dem die bei vollkommener Desorientierung der Molekularen gewonnene Suszeptibilität eines Gases multipliziert werden muß, um die Suszeptibilität im Falle einer bestimmten Orientierung derselben zu ergeben.

Nach unserer Ansicht befindet sich das Gas bis zu den Drucken herab, bei welchen in unseren Diagrammen das Abbiegen von der Geraden auftritt, im Zustande vollständiger Desorientierung seiner Molekülachsen. Bei tieferen Drucken tritt dann allmählich eine Orien-

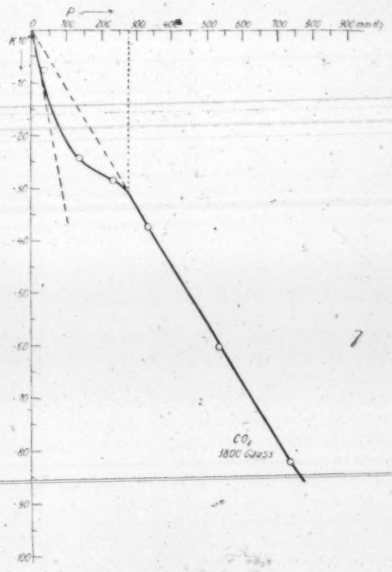


Fig. 6.

tierung ein, die schließlich auch völlig erreicht wird. Dies ist in dem letzten wieder geradlinigen Stück der Fall. Daß der Druck hierbei eine Rolle spielt, scheint uns nichts anderes zu bedeuten, als daß die Moleküle infolge ihres Trägheitsmomentes Zeit brauchen, sich im Felde zu orientieren, da man sicher voraussetzen darf,

daß jeder Zusammenstoß vollkommen desorientierend wirkt. So lange die Zeit zwischen zwei Zusammenstößen klein ist im Verhältnis zu der Zeit, die das Molekül zur Einstellung benötigt, haben wir den Zustand der vollkommenen Desorientierung. Es wird dies der Fall sein bei den höheren Drucken, bei welchen die freie Weglänge klein, die Zeit zwischen zwei Zusammenstößen also kurz ist. Erst wenn sie eine hinreichende Größe besitzt, d. h. also, wenn sie groß ist gegenüber der Einstellungszeit der Moleküle, kann von einer vollständigen Orientierung gesprochen werden. Ein Fingerzeig für die Richtigkeit dieser Anschauung scheint uns darin zu liegen, daß das Abbiegen bei um so tieferen Drucken erfolgt, d. h. also dann, wenn die Zeit zwischen zwei Zusammenstößen größer wird, je größer das Molekulargewicht des Gases ist, je größer also ceteris paribus sein Trägheitsmoment ist. Ein unmittelbarer Zusammenhang zwischen den Drucken, bei denen die Abweichung erfolgt, und den Molekulargewichten der betreffenden Gase ergibt sich aus den Kurven, wie zu erwarten, nicht. Die Zeit, die ein Molekül zur Einstellung braucht, muß aber um so größer sein, je schwächer das richtende Feld ist. Bei schwachen Feldern muß also die Abweichung von der Geraden bei tieferen Drucken erfolgen als bei starken. Eine Andeutung hierfür ist aus unseren Figuren bereits ersichtlich. Doch erscheint es notwendig, diese Erscheinung mit besseren Mitteln noch eingehender zu verfolgen. Künftige Versuche mit einem größeren Elektromagneten sollen dies ermöglichen. Auch einen Temperatureinfluß auf die Stelle des Abbiegens muß man erwarten. Denn bei einer tieferen Temperatur, wo die kinetische Energie der Moleküle kleiner ist, wird die Zeit zwischen zwei Zusammenstößen größer sein als bei höheren, vorausgesetzt, daß wir uns in beiden Fällen auf gleichviel Moleküle pro Volumeneinheit beziehen.

Eine eingehende Behandlung der Theorie dieser Erscheinung verschieben wir auf später, wenn die Versuche, die bisher nur an diamagnetischen Molekülen gemacht wurden, auch auf diamagnetische Atome und paramagnetische Moleküle und eventuell Atome ausgedehnt sein werden, und die Feld- bzw. Temperaturabhängigkeit der Erscheinung klargelegt sein wird.

Diskussion.

Herr Sommerfeld: Das von Herrn Glaser gefundene Übergangsgebiet zwischen dem steilen Anstieg, der der quantenmäßigen Einstellung der Molekel im Magnetfelde entspricht, und dem flachen Anstieg, der mutmaßlich von einer regellosen, allseitigen Orientierung herrührt, kann so gedeutet werden, daß im letzteren Falle die zur Einstellung erforderliche Zeit größer ist als die mittlere Stoßzeit. Man würde also hier erstmalig einen Anhalt bekommen über den zeitlichen Ablauf der Quantenvorgänge. Es ist aber auch, wie mir Herr J. Franck sagte, eine andere Auffassung möglich: Auf dem steileren Ast ist das Magnetfeld stärker als die durchschnittliche Störung durch die Felder der Nachbarmolekeln, auf dem flacheren Ast überwiegt die Störung und schaltet den orientierenden Einfluß des Magnetfeldes aus. Ich möchte Herrn Debye fragen, ob sich aus seinen früheren Rechnungen über solche Felder die Abhängigkeit vom Druck theoretisch angeben läßt, so daß sie mit den Glaserschen Beobachtungen verglichen werden kann.

Herr Debye[1]: Ich habe Bedenken, das zeitlich gemittelte Molekularfeld als maßgebend anzusehen, da erfahrungsgemäß die Molekularkräfte sehr stark mit zunehmendem Abstande abnehmen. Wenn also ein Molekül an einem andern vorbei fliegt, so ist längere Zeit das Feld sehr klein, um während einer kurzen Zeit (die Zeit, nötig, um einen Abstand von einige Male 10^{-8} cm zurückzulegen) große Werte zu erreichen. Es will mir scheinen, daß man die Wirkung eines solchen Feldes nicht ohne weiteres durch ein zeitliches Mittel ersetzen kann, ich halte das jedenfalls für sehr gewagt.

Herr Einstein: Ich möchte mir erlauben, eine neue Methode zur Bestimmung der magnetischen Permeabilität von Gasen vorzuschlagen, die besonders zur Untersuchung von Gasen unter geringem Druck sich zu eignen scheint. Das zu untersuchende Gas befindet sich in einem O-förmigen Rohre R. Der untere Teil U wird auf einer Temperatur T_1, der obere O auf einer Temperatur T_2 gehalten. Dazwischen ist ein Temperaturübergang im Gase, so daß irgendwo bei P eine mittlere Temperatur T herrscht. Wird diese Übergangszone in einem Schenkel einem kräftigen horizontalen Magnetfelde ausgesetzt (durch den Querschnitt Q angedeutet), so verschiebt sich der Punkt P, in welchem die Temperatur T herrscht, nach oben oder unten bzw. es ändert sich die Temperatur im festgehaltenen Punkte P, in welchem sich ein gegen das Rohr festes Thermoelement befinde. Diese durch die ponderomotorische Kraft des Magnetfeldes erzeugte Veränderung kann durch die Schwere (Neigung des ganzen Apparates) rückgängig gemacht werden. Aus

1) Nach einem freundlichen Briefe von Herrn Prof. Debye redigiert von A. Glaser.

der die Kompensation bewirkenden Neigung kann die ponderomotorische Wirkung des Magnetfeldes auf das Gas absolut bestimmt werden.

Herr Glaser: Die von Herrn Einstein vorgeschlagene Methode, die als eine Modifikation der Quinckeschen Steighöhenmethode angesprochen werden kann, hätte sicher manche Vorteile, so z. B. vor allem den, daß sie sich wahrscheinlich so ausbilden ließe, daß sie die Kenntnis des Feldes lediglich in einem einzigen Punkte erfordern würde, was für exakte absolute Messungen einen großen Vorteil bedeutet. Ob allerdings ihre Empfindlichkeit bei tiefen Drucken ausreichen würde, erscheint mir bei der Kleinheit des Suszeptibilitätsunterschiedes, der sich ohne zu große experimentelle Schwierigkeiten auf die vorgeschlagene Weise erzielen läßt, fraglich.

Herr Pauli: Die Deutung der vom Vortragenden erhaltenen Beobachtungen vom Standpunkt der Richtungsquantelung aus scheint mit großen Schwierigkeiten verbunden, wenn man die Wärmerotation der Moleküle der untersuchten Gase mitberücksichtigt. Es wäre nämlich zu erwarten, daß für die Anzahl der quantentheoretisch möglichen Orientierungen eines Moleküls im äußeren Magnetfeld die Quantenzahl seines Gesamtimpulses maßgebend ist, und für einige der untersuchten Gase ist bei den verwendeten Temperaturen für die überwiegende Mehrzahl der Moleküle diese Zahl so groß, daß sich das zu erwartende Ergebnis von dem der klassischen Theorie, die alle möglichen Orientierungen der Moleküle zuläßt, unter diesen Voraussetzungen kaum unterscheiden würde. Jedenfalls scheint es in diesem Zusammenhang von Interesse zu untersuchen, ob bei Wasserstoff in einem Temperaturgebiet, wo dessen spezifische Wärme auf die der einatomigen Gase und die mittlere Impulsquantenzahl der Moleküle auf Null (bzw. $^1/_2$) herabsinkt, eine Änderung des gefundenen Effektes eintritt, was das Quantitative betrifft.

Herr Glaser: Versuche, bei tiefen Temperaturen zur Untersuchung der von Herrn Pauli angedeuteten Erscheinung, sowie einer Reihe anderer sind bereits geplant und werden wohl bald in Angriff genommen werden können.

(Eingegangen 31. Dezember 1924.)

ZUSAMMENFASSENDE BERICHTE.

Besorgt von R. Seeliger.

Bandenspektra.

Von R. Mecke.

(Mit Tafel I.)

Ein Linienspektrum wird durch ein Atom, ein Bandenspektrum durch ein Molekül emittiert. Diese Tatsache teilt die Gesamtheit der Spektra in zwei streng getrennte Spektralklassen, die sich stets schon rein äußerlich auf ganz charakteristische Weise voneinander unterscheiden: Auf der einen Seite bei den Linienspektren eine Anzahl von scheinbar regellos durcheinanderliegenden Linien, bei denen es aber bereits relativ früh gelang, eine ganze Reihe von Gesetzmäßigkeiten zu entdecken. Auf der anderen Seite bei den Bandenspektren eine Unmenge von Linien, deren regelmäßige Anordnung zu Banden und ganzen Bandensystemen zwar sofort in die Augen fällt, bei denen aber zunächst alle Versuche fehlschlugen, irgendwelche markante Gesetzmäßigkeiten zu entdecken, die geeignet gewesen wären, über die Schwingungsvorgänge im Molekül Aufklärung zu geben. Aber auch hier griffen schließlich die Bohrschen Überlegungen fruchtbringend ein und enthüllten uns in demselben Maße wie bei den Linienspektra den Serienaufbau derartig komplizierter Spektra.

Hier einen kurzen Überblick zu geben, was in den letzten Jahren auf dem Gebiete der Bandenspektra geleistet worden ist, das soll die Aufgabe des vorliegenden Berichtes sein. Wenn ich mich dabei mehr auf die experimentellen Arbeiten beschränke und auch da nur in der Hauptsache auf Arbeiten nach 1918, d. h. nach der grundlegenden Arbeit von Heurlinger über die Struktur der Bandenspektra, so geschieht es, um eine wünschenswerte Ergänzung zu liefern zu dem Kapitel über Bandenspektra in dem Buche von A. Sommerfeld über Atombau und Spektrallinien und zu dem Aufsatz von A. Kratzer in den Ergebnissen der exakten Naturwissenschaften, wo nur die rein theoretischen Probleme der Bandenspektroskopie behandelt werden[1]). Doch sollen auch hier die theoretischen Arbeiten der neueren Zeit keineswegs unberücksichtigt bleiben, ferner sollen auch

1) Über derartige Artikel in der ausländischen Literatur vgl. G. H. Dieke, Physica **4**, 16, 1924; M. R. Fortrat, Journ. d. Phys. et le Radium (6) **5**, 33, 1924.

noch Arbeiten herangezogen werden, die von 1914 bis 1918 erschienen sind, soweit sie wenigstens für die Serienforschung in Betracht kommen. Auf alle früheren Arbeiten aber sei ausdrücklich auf das Buch von Konen über das Leuchten der Gase und auf das Handbuch der Spektroskopie von Kayser und Konen hingewiesen.

Vorausschicken möchte ich zunächst eine kurze Beschreibung des typischen Aufbaus eines Bandenspektrums und der wesentlichen Gesichtspunkte, die für eine erfolgreiche Analyse eines Spektrums maßgebend sind. Hierdurch wird erreicht, daß die folgende Besprechung der einzelnen Arbeiten übersichtlicher und unter besserer Hervorhebung der leitenden Gesichtspunkte gestaltet werden kann. Ich habe mich dabei bemüht, die Arbeiten über die Serienanalyse von Bandenspektren so vollständig wie möglich zu bringen, habe mich aber absichtlich bei Arbeiten über Bandenspektra, die andere Ziele verfolgten, wie Untersuchung der Anregungsbedingungen, Feststellung des Bandenträgers u. a., nur kurz gefaßt.

1. Aufbau der Bandenspektra.

Einige typische Banden, deren Aufbau weiter unten noch besprochen werden soll, zeigt die beiliegende Tafel I einer Reihe von Bonner Aufnahmen in 3 bis 15facher Vergrößerung. Die Anzahl derartiger Banden in einem Spektrum variiert dabei sehr stark, von einigen wenigen Banden (z. B. beim Kupfer) kann die Zahl bis weit über hundert steigen, wovon das Jod ein gutes Beispiel liefert. Im Gegensatz zum Linienspektrum ist es aber in der Regel nicht schwer, diejenigen Banden festzustellen, die auf Grund des Schwingungsmechanismus zusammengehören und von demselben Molekül emittiert werden: Sie werden nämlich bei Änderung der Anregungsbedingungen im allgemeinen in gleicher Weise beeinflußt, besitzen stets dieselbe Struktur, sind nach derselben Seite (Rot oder Violett) abschattiert, liegen stets in einem engen Spektralbereich eng beisammen und verschwinden gemeinsam, wenn man annehmen kann, daß der Träger etwa durch Steigerung der Temperatur oder der Entladungsstärke zerstört wird. Die Gesamtheit derartiger Banden bilden daher ein einheitliches Ganzes, das man ein Bandensystem nennt. Es gilt deshalb nach Feststellung der Anzahl und Lage der Kanten (resp. Nullinien s. u.) zunächst sämtliche Banden eines derartigen Systems in ein einziges Seriengesetz einzuordnen. Auf Grund von theoretischen Überlegungen, die durch das Experiment nur bestätigt werden, wissen wir nun, daß die einzelnen Banden durch die verschiedenen Oszillationsschwingungen entstehen, die die quasielastisch gebundenen Kerne eines Moleküls gegeneinander ausführen können, während die einzelnen Linien einer jeden Bande ja bekanntlich auf die verschiedenen Drehgeschwindigkeiten der Kerne um ihren gemeinsamen Schwerpunkt zurückzuführen sind. Diese verschiedenen Oszillationsenergien des Moleküls sind aber durch gewisse Quantenwerte n festgelegt, allein maßgebend bleibt auch hier der Bohrsche Ansatz $h\nu = W_1 - W_2$, der jede Spektrallinie als Differenz zweier Terme deutet. Wir haben also stets für den Anfangs- als auch für den Endzustand des emittierenden Moleküls eine Reihe von derartigen Schwingungszuständen $-n-$ zu erwarten. Jedes Bandensystem kann demnach stets als eine zweifache Mannigfaltigkeit von Banden gedeutet werden und dadurch in ein flächenhaftes Kantenschema (s. Beispiel) zusammengefaßt werden. Dieses Kantenschema ist dann so angeordnet, daß alle Banden, die in einer Horizontalreihe stehen, denselben Anfangszustand $-n-$ besitzen und alle Banden einer Vertikalreihe aber denselben Endzustand $-n'$. Als Serienformel dieser verschiedenen Längs- und Querserien ist in der Regel die bekannte Deslandressche Formel anwendbar, so daß sich dann das ganze Bandensystem in die eine Formel

$$\nu = \nu_0 + n(a - bn) - n'(a' - b'n') \qquad (1)$$

zusammenfassen läßt. In den Fällen, wo diese Formel versagt (z. B. bei den positiven Stickstoffbanden) ist man vorläufig noch auf das Kantenschema allein angewiesen. Über eine etwaige obere Grenze der Kantenfolge s. Tartakowsky (107), gegen die aber A. Kratzer (63a) Bedenken erhebt.

Es gibt nun eine Reihe von Kriterien, die sicher entscheiden, ob das gewählte Kantenschema auch das richtige ist. So müssen z. B. die Differenzen zwischen Frequenzen zweier Längsserien oder zweier Querserien stets gleich sein. Als Beispiel gebe ich das Schema der Cyanbanden:

n \ n'	1		2		3		4
1	25797,8	(2042,3)	23755,4	(2015,9)	21739,5		
	(2123,5)		(2123,6)		(2123,5)		
2	27921,3	(2042,5)	25879,0	(2016,0)	23863,0	(1989,6)	21873,4
			(2083,7)		(2082,5)		(2083,1)
3			27962,7	(2017,2)	25945,5	(1989,0)	23956,5

Es folgt dies sofort aus der Tatsache, daß bei dieser Differenzbildung in dem einen Falle der Endterm, in dem anderen Falle aber der Anfangsterm in der Deslandresschen Formel (1) herausfällt. Zwar gilt diese Beziehung der konstanten Differenzen für die Kanten nur angenähert, da diese ja nur die Umkehrstellen von Linienserien sind, und diese Umkehrstellen für verschiedene Banden an verschiedenen Stellen der Linienserien liegen können. Sie gilt aber streng für die „Nullinie", d. h. der Linie mit der Rotation null, oder für alle anderen in den einzelnen Banden sich entsprechenden Linien mit demselben Drehimpuls m. Weitere Kriterien für die Richtigkeit der Einordnung werden wir bei der Besprechung der Bandenstruktur und der sog. Resonanzspektra finden. Eine weitere Frage, die bei der Aufstellung des Bandenschemas zu berücksichtigen ist, ist die nach den Absolutwerten für die „Oszillationsquantenzahlen". Bei einer ganzen Reihe von Bandensystemen, und zwar sind es stets diejenigen, bei denen die Banden schon rein äußerlich zu charakteristischen Bandengruppen zusammentreten, läßt sich allerdings stets eine erste Bande angeben, die gleichzeitig auch die intensivste ist, und man schreibt dieser Bande dann immer die beiden Oszillationsquantenzahlen $n, n' = 0,0$ zu. Bei den sog. Vielkantenspektra (z. B. Jod) liegt das Intensitätsmaximum bei mittleren Quantenzahlen, während Banden mit kleinen Quantenzahlen nicht mehr erscheinen, so daß hier die Festlegung der Zählung noch zweifelhaft bleibt.

Struktur der Banden. Liegt das Kantenschema fest, so kann man dazu übergehen, die Struktur der einzelnen Banden zu untersuchen.

Bekanntlich entsprechen die einzelnen Linien einer Bande den verschiedenen Rotationszuständen des Moleküls.

Hier bleibt es nun das dauernde Verdienst von Heurlinger (42), als erster darauf hingewiesen zu haben, daß die Serien von einer Stelle in der Bande ausgehen, die sich äußerlich schon durch ein Intensitätsminimum und durch das Fehlen einer Linie, der Nullinie, auszeichnet (vgl. Tafel I, Fig. 1 u. 2). Diese Nullinie entspricht dem rotationslosen Zustand des Moleküls, dem nach dem Maxwell-Boltzmannschen Verteilungsgesetz eine sehr geringe Existenzwahrscheinlichkeit zukommt und deshalb nach einer Einschränkung der sog. Auswahlregeln nicht auftreten darf. Von dieser Nullinie gehen nun zwei oder in manchen Fällen auch drei Serien aus: Ein R-Zweig oder positiver Zweig, der sich nach kurzen Wellenlängen zu erstreckt und von dem man sagt, er entstehe durch den Quantensprung der Rotationsquantenzahl $m \to m - 1$; analog ein zweiter Zweig nach langen Wellen hin, der P oder negative Zweig mit dem Quantensprung $m \to m + 1$, ferner schließlich noch ein Q oder Nullzweig $(m \to m)$, dessen Verlauf verschieden sein kann und lediglich durch die Abschattierung der Banden festgelegt ist. Er braucht nicht immer aufzutreten. Die Kanten sind jedoch nur zufällige Häufungsstellen von Linien, hervorgerufen durch das Umklappen entweder des R-Zweiges (Abschattierung nach Rot) oder des P-Zweiges (Abschattierung nach Violett). Bezeichnet man nun mit $F(m)$ stets den Anfangsterm mit $f(m)$ aber den Endterm, so hätte man also für die drei Zweige einer Bande die folgende Termbezeichnung[1]) einzuführen:

$$\left.\begin{aligned} P(m) &= F(m) - f(m+1) \\ Q(m) &= F(m) - f(m) \\ R(m) &= F(m) - f(m-1) \end{aligned}\right| \quad (2)$$

Aus diesen Gleichungen lassen sich dann die beiden folgenden wichtigen Beziehungen ableiten:

$$\left.\begin{aligned} Q(m) - P(m) &= R(m+1) - Q(m+1) \\ &= f(m+1) - f(m) \\ Q(m+1) - P(m) &= R(m+1) - Q(m) \\ &= F(m+1) - F(m) \end{aligned}\right| \quad (3)$$

die entscheiden können, ob die Deutung der Serien als P-, Q- und R-Zweig und die gewählte Zuordnung der Linien zu den Quantenwerten m die richtige gewesen ist. Ist dies der Fall, so müssen die obigen Beziehungen in aller Strenge gelten. Auf eine Erweiterung dieser einfachen Kombinationsbeziehungen, die sich als notwendig erweist, wenn mehrere Q-Zweige in einer Bande vorhanden sind, werde ich weiter unten zurückkommen.

Fehlt nun der Q-Zweig in der Bande, so geht man so vor, daß man aus dem Kantenschema mehrere Banden einer Längsserie oder einer Querserie herausgreift und miteinander vergleicht. Durch die Differenzbildung

$$\left.\begin{aligned} R(m) - P(m) &= f(m+1) \\ &\quad - f(m-1) = \Delta f(m) \\ R(m+1) - P(m-1) &= F(m+1) \\ &\quad - F(m-1) = \Delta F(m) \end{aligned}\right| \quad (4)$$

isoliert man nämlich in dem ersten Fall den Endterm, in dem zweiten aber den Anfangsterm. Bildet man also die Differenz $R(m) - P(m)$ für die verschiedenen Serienlinien, so muß diese Reihe von Differenzen für alle Banden, die der-

[1]) Um in diesem Bericht eine einheitliche Numerierung der Bandenlinien durchweg durchführen zu können, habe ich bei der Serienbezeichnung (R, P, Q) die Numerierung des betr. Verf. stets beibehalten, bei der Termbezeichnung $(F_i(m), f_i(m))$ jedoch die Numerierung im Sinne der Gleichung (2) angesetzt. Die Umnumerierung der Linien ist dann aus dem Termansatz leicht ersichtlich.

selben Querserie entnommen sind, übereinstimmen, denn bei allen diesen Banden ist ja der Endzustand stets derselbe. Geht man jetzt aber in der Serienfolge des P-Zweiges um zwei Linien zurück, d. h. kombiniert man $R(m+1)$ mit $P(m-1)$ so müssen jetzt aus demselben Grunde die Differenzen bei Banden einer Längsserie (gleicher Anfangszustand) übereinstimmen. In der strengen Übereinstimmung dieser Kombinationsbeziehungen haben wir demnach das untrüglichste Kriterium dafür, daß das Bandensystem richtig eingeordnet und die Serien einer Bande richtig gedeutet sind. Ihre eminente Wichtigkeit bei der Untersuchung von Bandenspektren liegt also auf der Hand und ist es erst mal gelungen, derartige Kombinationsbeziehungen für möglichst viele Banden eines Spektrums aufzufinden, so ist damit die Hauptarbeit der Serienanalyse bereits geleistet worden. Es ist dann nach erfolgter Isolierung der Terme ein Leichtes, durch eine einfache Summenbildung, abgesehen von einer Integrationskonstanten, auf die Energieterme selbst zu kommen und sie durch eine zweckmäßige Formel auszudrücken.

Häufig jedoch gelingt es nicht, besonders bei dem weiter unten zu besprechenden Typus II und III von Banden, den Ausgangspunkt der Serien, die Nullinie, sofort zu finden. Sie liegt in der Regel in dem schwer zugänglichen Kantengebiet, ist demzufolge überlagert und nicht feststellbar. Will man sich dann nicht lediglich auf das Ausprobieren der verschiedenen Kombinationsmöglichkeiten verlassen, was besonders für den Fall, daß das Kantenschema noch nicht sicher festliegt, äußerst langwierig ist, so führt dann häufig ein anderes Kriterium zum Auffinden der richtigen Kombinationsbeziehungen, welches ebenso eindeutig ist, wie das Auffinden der Nullinie: Das Auftreten von Störungen. Betrachtet man nämlich sorgfältig den Serienverlauf einer Bande, so findet man häufig, daß plötzlich Linien aus dem regelmäßigen Verlauf herausfallen, sei es, daß die Feinstrukturkomponenten anomal weit voneinander getrennt sind, sei es, daß Linien plötzlich ausfallen oder neu auftreten, verschoben sind oder daß sie anomale Intensität aufweisen. Es ist also einer der beiden Terme, in der Regel der Anfangsterm, für diese betr. Linie $-m-$ gestört und da derselbe Term $F(m)$ (resp. $f(m)$) je einmal bei $R(m)$, $P(m)$ und $Q(m)$ [resp. bei $R(m+1)$, $P(m-1)$ und $Q(m)$] auftritt, so muß dieselbe Störung in jeder Bande in jedem Zweig einmal auftreten, ferner müssen alle Banden, die derselben Längsserie (resp. Querserie) entnommen sind, dieselben Störungen aufweisen. Also auch die Störungen legen das Kantenschema, die relative Numerierung der Serienlinie und die Deutung der Zweige fest. Das Zustandekommen von derartigen Störungen kann man sich nun etwa als eine Art Resonanzerscheinung deuten: Bei einer bestimmten Drehgeschwindigkeit des Molekülkernes kommt irgendeine Elektronen- oder Oszillationsfrequenz mit dieser in Takt und erzeugt dadurch die Abweichung.

Bisher ist nur der einfachste Fall angenommen worden, daß in jeder Bande nur ein P-, ein Q- und ein R-Zweig auftritt. In der Regel besitzt aber jede Bande mehrere derartige Zweige, die Banden weisen also noch Feinstruktur auf. Alle bisher gefundenen Feinstrukturen lassen sich nun mit Heurlinger (42) in drei Typen einordnen. Beim ersten Typus (Fig. 1), als Beispiel nenne ich die Cyanbanden,

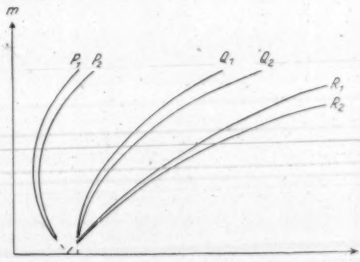


Fig. 1.

besitzt jede Linie zwei Komponenten, deren Aufspaltung proportional der Laufzahl m wächst. Heurlinger nennt diese Klasse von Banden nicht gerade glücklich Banden mit Einfachserien, ausgehend von der Tatsache, daß es nicht immer leicht ist, die Komponenten zu trennen. Bei der zweiten Gruppe von Banden ist das Verhalten der Aufspaltungen gerade das Umgekehrte (Fig. 2). Hier sind die Aufspaltungen in

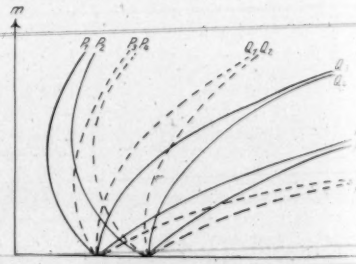
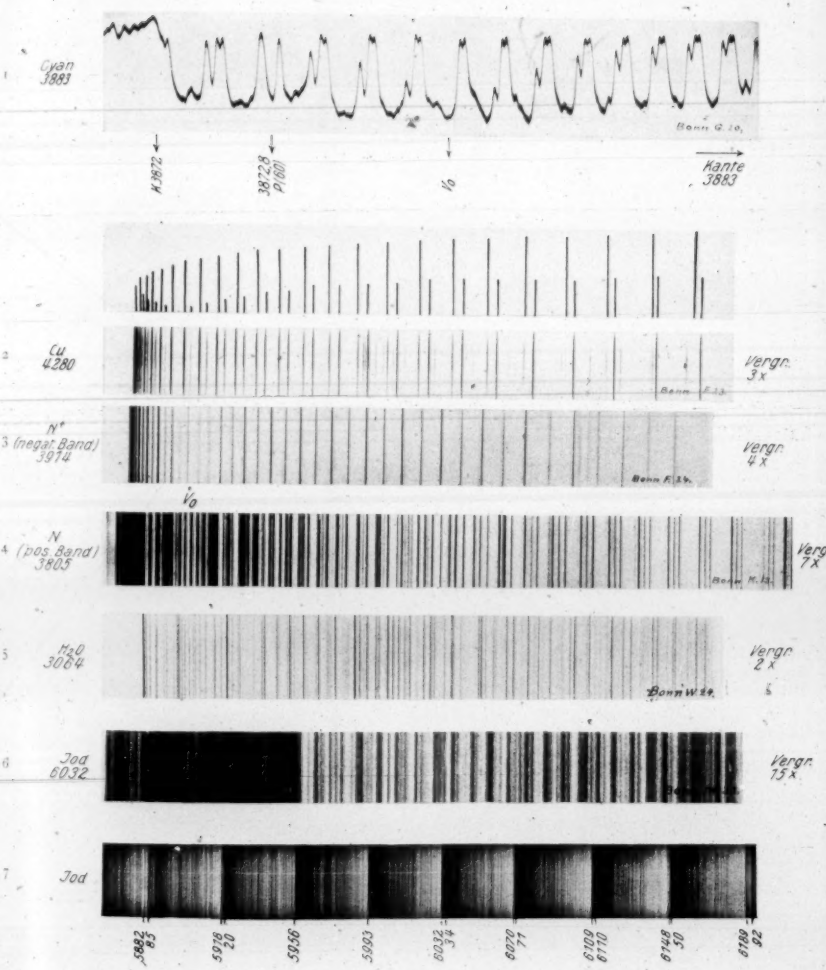


Fig. 2.

der Nähe der Nullinie am größten und nehmen mit wachsender Laufzahl m ständig ab. Es sind dies


1 Cyan 3883
Bonn G 10.
λ 3872
38228 P1601
½
Kante 3883
2 Cu 4280
Vergr. 3x
Bonn F 13.
3 N+ (negat. Band) 3914
Vergr. 4x
Bonn F 19.
½
4 N (pos. Band) 3805
Vergr. 7x
Bonn H 13.
5 H2O 3084
Vergr. 2x
Bonn W 12.
6 Jod 6032
Vergr. 15x
7 Jod
5882 83
5918 20
5956
5993
6032 34
6070 71
6108 10
6148 50
6189 92

OBERLIN
COLLEGE
LIBRARY

nach Heurlinger die Banden mit Dublettserien (z. B. Wasserdampfbande 3060, Tafel I, Fig. 5). Hier ist nun durch das Hinzukommen von drei weiteren Dublettserien auch eine Kombination vom Typus I mit Typus II möglich, so daß jetzt eine derartige, recht kompliziert gebaute Bande im ganzen aus 12 Einzelserien mit der Unterteilung in drei mal vier Serien und der in der Fig. 2 angegebenen charakteristischen Anordnung der einzelnen Serien besteht. (Beispiel $C+H$-Banden.) Der dritte Typus, Triplettserien, (Fig. 3, ohne Q-Zweige gezeichnet) zeigt einen

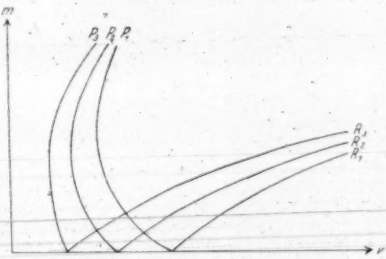


Fig. 3.

ähnlichen Aufbau wie Typus II, nur daß jetzt je drei Serien von verschiedenen Punkten ausgehen und allmählich sich nähern. Auch hier können die drei Serien noch Feinstruktur besitzen, so sind z. B. bei den positiven Stickstoffbanden (Tafel I, Fig. 4) zwei P-Serien, resp. R-Serien, die mittlere und die nach violett zu gelegene, noch in enge Dubletts mit anscheinend konstantem Abstand aufgespalten, ähnlich auch die Serien der sog. Kohlebanden. In diese drei Typen, wir wollen sie im folgenden unter Hinweis auf die Figuren nur mit Ziffern I, II und III bezeichnen, lassen sich nun alle bisher bekannten Feinstrukturen von Banden einordnen. Die Frage, ob diese von Heurlinger eingeführte Klassifizierung die zweckmäßigste bleiben wird, soll hier nicht entschieden werden.

2. Seriendarstellung und Molekülmodelle.

Ist der Feinaufbau der Banden klargestellt und ist es erst mal gelungen, die Kombinationsbeziehungen zu bilden, so ist es auch ein Leichtes, die Bandenlinien durch Seriénformeln darzustellen. Sollen dieselben aber nicht lediglich den Charakter einer Interpolationsformel haben, so müssen sie selbstverständlich auch modellmäßig durch ein geeignetes Molekülmodell gedeutet werden. Als bekannt voraussetzen kann ich hier wohl die Dreiteilung der Molekülenergie in die Elektronenenergie, die Kernschwingungsenergie und in die Rotationsenergie des Molekülkernes. Über die Größe der reinen Elektronenenergie läßt sich nun auch heute noch nichts aussagen (abgesehen vielleicht von den Heliumbanden, wo die Rydbergformel angewandt wird) die Kernschwingung aber kann ja als anharmonischer Oszillator aufgefaßt werden und ist dann durch die Deslandressche Formel Gl. (1) des Kantengesetzes dargestellt. Das Hauptinteresse wendet sich also stets der Rotationsenergie der Kerne zu, und dieser Energieanteil wird ja auch bei der Aufstellung der Kombinationsbeziehungen durch die Differenzbildung der Gl. 4 von den beiden anderen Anteilen befreit. Hier ist es nun ganz lehrreich, den Entwicklungsgang zu verfolgen, den die Vorstellungen über den Aufbau eines Moleküls im Laufe der letzten Jahre durchgemacht haben, weil parallel hierzu bei den Linienspektren ein ganz ähnlicher Entwicklungsprozeß bereits durchlaufen ist. Dort ging man ja bekanntlich beim Wasserstoff von der wohldefinierten Vorstellung des Atoms als Planetensystem aus. Als aber alle Versuche fehlschlugen, dieses rein mechanische Modell auch auf andere Elemente auszudehnen, beschränkte man sich notgedrungen nur auf Überlegungen über die Verteilung der Elektronen auf bestimmte Schalen, legte dann das Modell nur durch seine verschiedenen Energieniveaus fest und ersetzte es schließlich ganz durch ein rein formales Modell ohne spezifizierte Vorstellungen, durch ein „Impulsvektorengerüst", welches jedes Energieniveau durch Angabe von drei Quantenzahlen charakterisiert. So auch bei den Molekülmodellen. Die rein mechanische Vorstellung, von der man hier ausging, war das bekannte Hantelmodell (sämtliche Molekülmodelle bleiben vorläufig noch auf das zweiatomige Molekül beschränkt, da Spektra mehratomiger Moleküle sich in der Regel nicht analysieren lassen). Doch diese einfache Vorstellung genügte nicht, um die Feinstruktur der Banden zu erklären und deshalb nahm Kratzer (63) noch einen Elektronenimpuls hinzu. Diese Vorstellung wurde dann von Kramers und Pauli (58) durch Einbau eines Kreisels in das Hantelmodell erweitert. Als auch dieses nicht genügte, griff Verf. (70) wieder auf ein astronomisches Modell, auf den Doppelstern zweier Atome mit ihren Planetensystemen zurück, um die Brücke schlagen zu können zum augenblicklichen Stand der Atomphysik, zur Systematik der Spektra mit ihren drei Impulsquantenzahlen. Einige nähere Erläuterungen über diese verschiedenen Molekülmodelle mit ihren Vorzügen und Nachteilen dürfte hier am Platze sein.

Die einfachste Vorstellung des kreisenden Hantelmodells führt uns bekanntlich zu dem

Energieausdruck Bm^2, wo im Faktor $B = \frac{h}{8\pi^2 J}$ das Trägheitsmoment des Moleküls J steht. Dann müßten aber die Kombinationsbeziehungen die Gleichung

$$\Delta F(m) = F(m+1) - F(m-1) = 4B \cdot m$$

liefern, bei sämtlichen Banden des Typus I kommt man jedoch (abgesehen von Gliedern mit höheren Potenzen, die in der Regel sehr klein sind) stets auf Serienformeln der Gestalt

$$\Delta F(m) = 4B(m + \tfrac{1}{2}),$$

also auf halbzahlige Quantenzahlen. (Über Banden mit viertel Quantenzahlen s. He und O.)

Um diese Halbzahligkeit zu deuten, nahm nun A. Kratzer (63) an, daß sich über den Impuls k des Molekülkernes ein Impuls des Elektronensystems r lagert und zwar sollten hierbei die Richtungen dieser beiden Impulse stets entweder gleichgerichtet oder entgegengesetzt gerichtet sein. Das Elektronensystem kann nun ferner aufgefaßt werden als ein gegenüber der Drehgeschwindigkeit der Kerne schnell rotierender Kreisel, so daß über seinen Impuls bei der Berechnung des Kernimpulses ruhig gemittelt werden darf. Ist dieser Impuls[1]) aber einquantig, so ist sein Mittelwert nahezu $\frac{1}{2}$. Je nach der Drehrichtung des Kreisels wäre demnach der Kernimpuls $k = (m \pm \frac{1}{2})$, wenn hier m die Bedeutung des (ganzzahligen) Gesamtimpulses annimmt. Kleine Abweichungen vom Mittelwert infolge des verschiedenen Drehungssinns rufen dann aber eine Aufspaltung des Energietermes hervor. Dieses so erweiterte Hantelmodell des Moleküls führt nun in seiner Anwendung auf die Bandenspektra des Typus I zu der in der Fig. 4 (oberer Teil) angegebenen Zusammenfassung der Dubletts und vermag dadurch alle Erscheinungen des Typus I erklären, so die zur Nullinie unsymmetrische Lage der Störungen (resp. der miteinander zu kombinierenden Linien), das Ausfallen nur einer Nullinie (es ist nämlich $\nu(0 \to 1) = \nu(1 \to 0)$) und der Sprung in dem Intensitätswechsel, der bei der Nullinie in Banden des negativen Stickstoffs auftritt (24).

Wie aber sollen die Banden des Typus II und III gedeutet werden? Um auch hier eine gleichgeeignete Formel zu finden, gingen H. A. Kramers und W. Pauli (58, 59) in der Konstruktion des Molekülmodells noch einen Schritt weiter. Auch bei ihrem Modell, das als Molekül mit eingebautem Schwungrad bezeichnet werden mag, ersetzen sie das Elektronensystem durch einen Kreisel, seine Achse fällt aber jetzt nicht mehr in die Richtung des Kernimpulses, sondern bildet mit diesem einen ganz bestimmten Winkel. Da aber der Kreisel im Molekül fest verankert ist, so führt dadurch seine Rotationsachse um die Richtung des Totalimpulses eine Präzession aus, die nach Richtung und Größe lediglich durch die Drehgeschwindigkeit des Kernes bestimmt wird. Sind also die Komponenten dieses Elektronenimpulses parallel und senkrecht zur Kernverbindungsachse σ und $\pm\varepsilon$, so ist der Kernimpuls gegeben durch $k = (\sqrt{m^2 - \sigma^2} \mp \varepsilon)$, wenn m wieder der Totalimpuls ist. Somit ist die Rotationsenergie des Moleküls $B(\sqrt{m^2 - \sigma^2} \mp \varepsilon)^2$ und bei kleinen Werten von σ kann man denn noch den Wurzelausdruck nach reziproken Werten von m entwickeln, um Formeln zu erhalten, die in der Tat die für den Typus II charakteristische gegenseitige Annäherung der Serien gut darzustellen vermögen (62).

Trotzdem scheint das Modell nicht in allen Fällen stichhaltig zu sein, wenigstens nicht für die positiven Stickstoffbanden des Typus III. Vielmehr bleiben hier die Kombinationsbeziehungen auch für kleine m wie bei Typus I noch darstellbar durch $\Delta F(m) = 4B(m - \frac{1}{2})$, für große m aber nähert sich

$$\Delta F_1(m+1) = \Delta F_2(m) = \Delta F_3(m-1),$$

so daß der Rotationsterm durch Formeln wie

$$F_1(m) = B(\sqrt{m^2 + \sigma^2} - 1)^2,$$
$$F_2(m) = Bm^2,$$
$$F_3(m) = B(\sqrt{m^2 + \sigma^2} + 1)^2$$

dargestellt wird, mit halbzahligen Werten von m und σ etwa $= 9$. Rein formal könnte man zwar diese Formel aus einer Reihenentwicklung der Gesamtenergie W nach Potenzen von

$$\sqrt{W_0} \quad (W_0 = E_0 + Bm^2)$$

d. h.

$$W = \alpha + \beta\sqrt{W_0} + \gamma W_0$$

ableiten, wo nur die Koeffizienten geeignet zu bestimmen wären, die modellmäßige Deutung derselben geht dabei aber selbstverständlich verloren. Ein weiteres Molekülmodell[1]) liegt nun einer Arbeit von R. Mecke (70) zugrunde und zwar kann dieses Modell etwa mit einem Doppelstern verglichen werden: Jetzt erhält nämlich jedes der beiden Atome im Molekül seinen eigenen Kreisel (Elektronensystem des betr. Atoms), dann sollen wieder diese beiden Atome ihre gewohnte Rotation um ihren gemeinsamen Schwerpunkt herum ausführen, aber die Bindung zwischen

1) Die Impulse, d. h. die Größen Trägheitsmoment mal Winkelgeschwindigkeit, sollen hier stets in Einheiten von $\frac{h}{2\pi}$ gemessen werden.

1) Den Hinweis auf dieses Modell verdankt Verf. einer Mitteilung von Herrn Landé.

ihnen soll viel lockerer sein, so daß bei dieser Rotation die Kreiselachsen ihre Richtung im Raume beibehalten, genau so wie bei der Erde die Polachse im Laufe eines Jahres. Eine etwaige Präzession der Kreiselachsen wäre hier also auf jeden Fall gegenüber der Rotationsgeschwindigkeit der Kerne zu vernachlässigen. Zeichnet man sich dann wieder zu diesem Modell die Komponentenzerlegung des Totalimpulses, so erhält man ein Vektorengerüst, bestehend aus dem Kernimpuls und den beiden Impulsen der Kreisel, das aber im Gegensatz zu dem des Kramer-Paulischen Modells im Raume festliegt oder sich wenigstens nur ganz langsam um die Totalimpulsachse dreht. Von hier ist es denn nur noch einen Schritt vorwärts zu den Landéschen Gedankengängen, die bei den Linienspektren zu einer vollausgebildeten Systematik der Spektra geführt haben. In Analogie zu dieser Systematik wäre nun auch bei den Bandenspektra der Kernimpuls k aus noch unbekannten Gründen stets halbzahlig zu nehmen ($K = k - {}^1/_2$). Der Elektronenimpuls R aber würde sich hier aus den beiden Impulsen R_1 und R_2 der Kreisel zusammensetzen, doch soll er wie bei den Linienspektren so auch hier gleich der Hälfte der Termmultiplizität sein (Singulett $R = {}^1/_2$, Dublett $R = 1$, Triplett $R = {}^3/_2$ usw.), für sämtliche Banden eines Bandensystems, die alle dieselbe Struktur aufweisen, wäre er demnach eine feste, charakteristische Größe. Die Feinstruktur der Energieterme ist nun in bekannter Weise zurückzuführen auf eine Richtungsquantelung des Winkels zwischen Totalimpuls J (bei den Linienspektren nennt man diese Quantenzahl die innere Quantenzahl des Termes) und Kernimpuls K, und zwar hat der Totalimpuls in ganzzahligen Schritten der Strukturregel

$$|K - R| + {}^1/_2 = J = |K + R| - {}^1/_2$$

zu folgen, wäre also bei gradzahligen „Multipletts" ganzzahlig, bei ungradzahligen jedoch mit K zusammen halbzahlig. Dieser Übergang von halbzahligen zu ganzzahligen inneren Quantenzahlen zeigt sich dann auch beim Stickstoff, wenn das „Bogenspektrum" (positive Gruppe) mit dem „Funkenspektrum" (negative Banden) verglichen wird (Fig. 4). Ferner hätten dann die Impulszahlen noch den drei Auswahlregeln

$$\begin{matrix} J+1 \\ J \\ J-1 \end{matrix} \qquad \begin{matrix} K+1 \\ K \\ K-1 \end{matrix} \qquad \begin{matrix} R+1 \\ R \\ R-1 \end{matrix}$$

zu gehorchen, und zwar liegt speziell bei dem Quantensprung $J \to J-1$ ein R-Zweig, bei $J \to J+1$ ein P-Zweig und bei $J \to J$ ein Q-Zweig

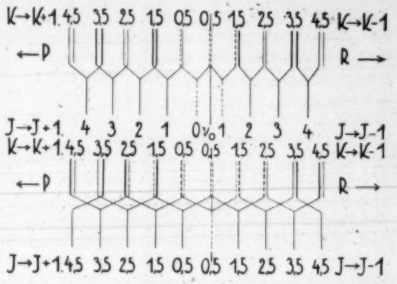


Fig. 4.

vor. Die Einschränkung der Auswahlregel bei K auf $K + 1$ erklärt dann die stets beobachteten Interkombinationen der Terme bei den Q-Zweigen (s. u.). Identifiziert man nun noch die Oszillationsquantenzahl n mit der Hauptquantenzahl n der Linienspektra, so wäre jetzt die Analogie zwischen Linien und Bandenspektra vollkommen und man kann dann z. B. das Kupferbandenspektrum als ein Singulettsystem, die übrigen Spektren des Typus I als Dublettsystem, die Spektren des Typus II ($C + H$ und OH-Banden) als Quartettsysteme und Interkombinationen zwischen Quartetts- und Dubletts, die positiven Stickstoffbanden des Typus III aber als Quintettsysteme deuten. Es bleibt abzuwarten, wie sich diese Systematik bei den Bandenspektra bewährt und wie sie gegebenenfalls zu erweitern wäre, der Unterteilung des Elektronenimpulses R auf zwei Atome und der damit möglichen Richtungsquantelung von R_1 und R_2 Rechnung tragend. Die Verteilung der bis jetzt untersuchten Multiplettsysteme von Molekülen auf das periodische System läßt vermuten, daß auch hier der Wechselsatz von gradzahligen und ungradzahligen Multipletts anwendbar bleibt. Leider versagt aber bei den Bandenspektra bisher noch ein Hilfsmittel, das bei den Linienspektra stets von ausschlaggebender Bedeutung bei der Festlegung des spektralen Aufbaus gewesen ist, der Zeemaneffekt.

3. Zeemaneffekt.

Der Einfluß eines Magnetfeldes macht sich vielmehr bei den Bandenspektren auf die verschiedenste Art geltend. So sind Aufspaltungen der Linien beobachtet worden, die in der Regel unsymmetrisch sind, die aber keineswegs die Aufspaltung des normalen Zeemaneffektes erreichen. Auch anomale Polarisationserscheinungen treten auf. Der Haupteinfluß scheint in dem Bestreben einer Vereinfachung des Spektrums zu bestehen, der dadurch äußerlich eine gewisse

Ähnlichkeit mit dem Paschen-Backeffekt bekommt, denn mit wachsendem Magnetfeld rücken die Dubletts eines Zweiges (etwa die des Typus I) enger zusammen und scheinen schließlich zu einer einzigen Linie zu verschmelzen. Einen kurzen Überblick über die allgemeinen Erscheinungen des Zeemaneffektes bei Bandenspektra geben die betr. Artikel im Handbuch der Elektrizität und des Magnetismus von L. Graetz (Bd. IV S. 538) und im Handbuch der Radiologie von E. Marx (Bd. IV S. 130), doch ist dort zu berücksichtigen, daß damals der Serienaufbau der Spektra nur in wenigen Fällen bekannt war und dadurch die beobachteten Erscheinungen oft den Eindruck einer gewissen Regellosigkeit machten. So weit sich heute die vorliegenden Beobachtungen beurteilen lassen, scheinen alle Linien eines Zweiges sich im Magnetfeld gleichartig zu verhalten, die verschiedenen Zweige jedoch durchaus verschieden, auch die Rotationsgeschwindigkeit der Moleküle übt sicherlich einen großen Einfluß auf die Linienverschiebung aus. Nach Beobachtungen von E. Hulthén (47) und Deslandres und D'Azambuja (20) nimmt die Größe der Verschiebung mit wachsender Laufzahl ab, bei der Nullinie scheint sie aber Werte anzunehmen, die der normalen Aufspaltung des Atoms sehr nahekommt. Neuere Untersuchungen von R. Fortrat (25) und A. Bachem (2) an der Cyanbande 3883 zeigen, daß die Annäherung des Dubletts $\delta\nu$ durch die Formel $\frac{\delta\nu \cdot \Delta\nu}{H^2} = \varepsilon$ ($\Delta\nu$ = normale Dublettaufspaltung, H = Magnetfeldstärke) dargestellt wird, wo ε die sog. magnetische Empfindlichkeit (Fortrat) bedeutet. Für größere Feldstärken scheint die Formel noch einer Erweiterung zu bedürfen. Fortrat (25) untersucht dann noch das Verhalten der Bande λ 3870 des Swanspektrums (Typus III) im Magnetfeld, doch muß hier erst die Serienanalyse vervollkommnet werden, bis die Resultate unter einheitlichen Gesichtspunkten betrachtet werden können. Auch die Wasserdampfbande λ 3064 wird von ihm (26) untersucht, während Hulthén (47) die $C + H$-Bande λ 3900 (und die Zinkbande 4326) im Magnetfeld aufnimmt, beide Arbeiten mit den bereits eingangs erwähnten Resultaten: Teilweise Aufspaltung der Linien, im allgemeinen aber das Bestreben einer Vereinfachung des Spektrums, hierbei gleiches Verhalten der Linien eines Zweiges, jedoch eine Zunahme der Verschiebung bei Annäherung an die Nullinie. Bei der $C + H$-Bande scheint diese Verschiebung linear mit der Feldstärke (s. o.) vor sich zu gehen. Auf Einzelheiten kann hier aber nicht mehr eingegangen werden.

4. Isotopieeffekt.

Zum Schlusse dieses allgemeinen Teiles sei noch einiges über den möglichen Nachweis eines Isotopieeffektes bei den Bandenspektra gebracht, welcher immerhin ein gewisses Serieninteresse besitzen dürfte. Daß ein derartiger Einfluß isotoper Elemente auf die Bandenspektra meßbar tatsächlich besteht, daß also die Masse des Moleküls bei der Festlegung der Wellenlänge mitbestimmend ist, haben L. Grebe und H. Konen[1]) (37) am Blei einwandsfrei nachgewiesen, wo bekanntlich eine fast vollständige Trennung der beiden Bleiisotopen Thorblei A.G. 208 und Uranblei A.G. 206 möglich ist. Bei beiden Bleisorten zeigten die Linien gegenüber dem Bandenspektrum des gewöhnlichen Bleis eine Verschiebung von durchschnittlich etwa 0,055 Å.-E. und zwar nach verschiedenen Seiten, beim schwereren Blei nämlich nach längeren Wellen, beim leichteren jedoch nach kürzeren. Das Bleispektrum gehört aber zu den Vielkantenspektra und ist dadurch äußerst linienreich und schwer auflösbar, so daß noch die hier so notwendige Serienanalyse fehlt, um aus der Größe der Verschiebung theoretische Schlüsse ziehen zu können. Denn in den Serienformeln, die zu allererst aufzustellen wären, ist das Molekulargewicht an zwei Stellen vertreten: nämlich bei der Kernschwingung und bei der Rotation des Moleküls, dabei ist die Kernschwingung der Wurzel aus der resultierenden Masse m $\left(\frac{1}{m} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}\right)$, die Rotationsenergie jedoch dieser Masse selbst umgekehrt proportional. Ist also ν_r die Kernschwingungsfrequenz, d. h. der Abstand der Kanten von der Nullstelle der „n"-Zählung, ν_{rot} die Rotationsfrequenz, also der Abstand der Bandenlinie von der Kante, so müssen bei isotopen Elementen, deren Moleküle eine Gewichtsdifferenz von Δm aufweisen, zwei gleichgebaute Spektra entstehen, die um den Betrag $\delta\nu = \frac{\Delta m_1}{m_1 + m_2} \cdot \frac{m_2}{m_1}\left(\nu_{rot} + \frac{1}{2}\nu_r\right)$ gegeneinander verschoben sind, das Spektrum des schwereren Isotopes liegt dabei stets nach langen Wellenlängen. An der Kante einer Bande verschwindet dann immer der Isotopieeffekt der Rotation, bei der Kante mit den Oszillationsquantenzahlen $n, n' = 0{,}0$ auch noch der Isotopieeffekt der Kernschwingung. Auf Grund dieser bekannten Überlegungen will jetzt R. Mulliken (81, 82) bei den Bandenspektren des BN (B: 10, 11), SiN (Si: 28, 29, 30) und CuH (Cu: 63, 65) das Auftreten von Doppel-

[1]) Teilweise noch unveröffentlicht.

banden und die beobachteten Aufspaltungen der Linien (s. *Cu*) auf derartige Isotopieeffekte zurückführen und schließt dann aus der Kleinheit des Effektes bei *Cu* und aus dem Fehlen eines meßbaren Effektes bei *Zn, Cd, Hg* auf Hydridverbindungen dieser Elemente, ferner aus dem Abstand der Doppelbanden bei *BN* auf *BO* als Träger ($BN: \frac{\delta\nu}{\nu_s} = 0{,}0276$; $BO: \frac{\delta\nu}{\nu_s} = 0{,}0292$; beob.: $0{,}0287 \pm 0{,}0005$). Solange aber die Theorie hier noch keine sicheren Beweise ihrer Gültigkeit erhalten hat, halte ich die Schlüsse auf bestimmte Träger des Spektrums noch für verfrüht, da diesen Schlüssen stets eine eingehende Serienanalyse des Spektrums vorauszugehen hat.

5. Experimentelle Ergebnisse.

Ich wende mich nun zu der Besprechung der einzelnen Arbeiten, die sich mit der Serienerforschung der Bandenspektra befaßt haben und damit selbstverständlich dazu beigetragen haben, die im vorstehenden Abschnitt 2 mitgeteilten Gesichtspunkte auszuarbeiten. Eine Serienanalyse in der Vollständigkeit, wie sie soeben kurz skizziert worden ist, liegt heute aber nur bei ganz wenigen Bandenspektra vor: bei den vier Bandenspektra des Cyans, des Kupfers, der zweiten positiven und der negativen Stickstoffgruppe, höchstens die Sauerstoffbanden wären hier noch zu nennen. Aus der Lage all dieser Spektra im photographisch günstigsten Spektralbereich ($\lambda\lambda$ 4600 bis 3800) erkennt man schon deutlich die experimentellen Schwierigkeiten, die in der Regel bei der Aufnahme derartiger Spektra erst zu überwinden sind. An das Studium des Aufbaus von Bandenspektra heranzugehen mit Spektralapparaten, die nicht mindestens eine Dispersion von etwa 1 bis 2 Å.-E. pro Millimeter mit einem entsprechenden Auflösungsvermögen besitzen, dürfte in den weitaus meisten Fällen keine Aussicht auf nennenswerten Erfolg haben. Es kommen also nur große Gitter hierfür in Betracht und da gelingt es nicht immer, trotz eingehender Untersuchung der günstigsten Anregungsbedingungen, die erforderliche Expositionszeit auf ein erträgliches Maß herabzudrücken. Weiter schreckt die Unmenge von Linien, die außerdem das Heraussuchen von Serien noch sehr erschweren kann, von einer eingehenden Untersuchung ab. Um von einem Bandenspektrum eine einigermaßen befriedigende Analyse zu erhalten, ist oft ein Zahlenmaterial von etwa 1000 Linien und mehr erforderlich. Hier versucht nun eine Arbeit von P. Lindau (65) die Ausmessung solcher Spektren möglichst zweckmäßig und schnell zu gestalten. Nach einer schon von Exner und Haschek angewandten Methode wird mit Hilfe eines guten Objektivs das Spektrum (normales Gitterspektrum) in einer derartigen Vergrößerung auf einen Schirm projiziert, daß einer Ångströmeinheit jetzt genau 2 cm (oder die Hälfte) entspricht. Bei einer Ablesungsgenauigkeit von 0,2 mm können so die 0,01 A.E. noch bestimmt werden, eine Genauigkeit, die für die Kombinationsbeziehungen in den meisten Fällen ausreicht. Ferner können auch gleichzeitig die das Heraussuchen der Serien erleichternden Vergrößerungen gemacht werden. Eine von E. Gehrcke und E. Lau (32) hier vorgeschlagene Methode, mit Hilfe von gekreuzten Lummerplatten die Entwirrung der Serien zu erleichtern, ist praktisch noch nicht durchprobiert worden.

Berücksichtigt man also diese Schwierigkeiten bei der Untersuchung der Bandenspektra, so darf es nicht wundernehmen, daß bei vielen Spektren nur Teilergebnisse vorliegen. Die Arbeiten beschränken sich dann entweder nur auf die Festlegung des Kantenschemas, wozu auch schon Spektralapparate kleinerer Dispersion wertvolle Dienste leisten können, oder auf die Untersuchung von günstig gelegenen Teilbanden. Ein kurzer Überblick dürfte hier jedoch die beste Auskunft geben. Ich kann dabei am zweckmäßigsten den einzelnen Gruppen des periodischen Systems folgen. Wenn es auch heute noch nicht gelungen ist, Beziehungen zwischen Serienkonstanten und dem Atomgewicht und der Ordnungszahl zu finden [Versuche in dieser Hinsicht wurden seinerzeit vor der Bohrschen Theorie von Olmstedt u. a. gemacht, sie sind neuerdings wieder aufgegriffen worden von S. Datta bei den Erdalkalienfluoriden, (17, 18)], so zeigt sich doch immer mehr, daß chemisch nahverwandte Elemente, bzw. Verbindungen, auch Spektra gleicher Struktur zu liefern vermögen mit der gleichzeitigen Tendenz einer Verlagerung des Spektrums nach langen Wellen bei steigendem Molekulargewicht.

Ferner kann man wohl ganz allgemein noch sagen, daß mit wachsendem Atomgewicht auch eine Zunahme der Banden und durch die Vergrößerung des Trägheitsmomentes eine Verdichtung der Linienfolge Hand in Hand geht.

Das zweite Wasserstoffspektrum. Das Bandenspektrum des leichtesten Elementes, als welches man wohl sicher das zweite Wasserstoffspektrum heute ansprechen darf, hat schon stets das größte Interesse erregt, denn es bildet mit seinen beiden Kernen und zwei oder gar nur einem Elektron (H_2^+) das einfachste Schwingungssystem eines Moleküls. Es fehlt deshalb

auch nicht an Versuchen, die Theorie des Molekülmodells hier zuerst in Angriff zu nehmen, ohne daß aber diese Arbeiten [Bohr, (11), Gaus, (31), Rubinowicz, (101), Menzies, (75), Basu, (6), Marschall, (68), Niessen, (88), Pauli, (91), Wolfke, (112, 113)] von nennenswertem Erfolg begleitet gewesen wären, wie ja überhaupt die Anwendung der Quantentheorie auf das Mehrkörperproblem bisher versagt hat. Die Schwierigkeiten, die das zweite Wasserstoffspektrum der Serienanalyse bereitet, sind hauptsächlich auf das jegliche Fehlen von Kanten zurückzuführen, die hier durch den großen Linienabstand und das Übereinandergreifen der Serien noch nicht genügend ausgebildet sind. Auch durch Linienarmut zeichnet sich das Spektrum keineswegs aus, auch die Wahrscheinlichkeit besteht, daß das Spektrum die Übereinanderlagerung zweier verschiedener Spektren ist. So beschränken sich denn eine ganze Reihe von experimentellen Arbeiten darauf, bestimmte Liniengruppen durch Änderung der Anregungsbedingungen zu beeinflussen in der Hoffnung, hierdurch Serien herausfinden zu können [Barat, (5), Citron, (13), Gehrcke und Lau, (33), Nicholson, (87), Merton, (76, 77)]. Positive Ergebnisse haben diese Arbeiten bisher nicht erzielt. Die neueste Ausmessung des Spektrums dürfte von Croze, (15), und von Merton und Barrat, (79), herrühren, während Gehrcke und Lau, (33), eine Reproduktion des Spektrums zwischen $\lambda\lambda$ 6800 und 4900 (2 Å.-E. = 1 mm) geben. Immerhin sind die von Fulcher gefundenen Serien von ihm selber (29) weiter vervollständigt worden, ferner von Gehrcke und Lau (33) Auch Dieke, (21), findet eine Reihe von Serien, die mit den Fulcherbanden eng verknüpft sind. Seine Deutung der Serien als Q- und R-Zweige dürfte vorläufig jedoch noch provisorisch sein, so lange die Struktur der vollständigen Bande unbekannt ist. Es sind bisher 6 Teilbanden im Roten zwischen $\lambda\lambda$ 5950 und 6550, 4 Banden im Gelben bei $\lambda\lambda$ 5250—5700 und eine Gruppe von 5 Banden im Blauen bei $\lambda\lambda$ 4500—4750 bekannt geworden. Sie sind alle nach Rot abschattiert, doch konnte eine Zusammengehörigkeit dieser Banden zu einem System noch nicht festgestellt werden. Trifft die Deutung von Dieke zu, so würde sich das Trägheitsmoment aus dem Linienabstand ($\Delta\nu = 30\ \mathrm{cm}^{-1}$) zu $0{,}82 \cdot 10^{-40}$ berechnen, also wesentlich größer als das von Lenz angegebene ($0{,}19 \cdot 10^{-40}$). Eine etwas andere Zusammenstellung der Fulcherbanden gibt H. S. Allen, (1), auf dessen Arbeit hier nur hingewiesen sei. Ganz neuerdings hat aber O. W. Richardson, (98), eine vollständige Bande gefunden, die mit den Fulcherbanden anscheinend nichts zu tun hat. Sie besitzt je einen P-, Q- und R-Zweig, jeder Zweig bestehend aus 9 Linien, ferner sind die Kombinationsbeziehungen der Gl. (3) streng erfüllt. Das Trägheitsmoment würde sich daraus für den Endzustand zu $0{,}480 \cdot 10^{-40}$ und im Anfangszustand zu $0{,}624 \cdot 10^{-40}$ berechnen. Die Nullinie dieser Bande liegt bei 17307,43 cm^{-1}.

Das zweite Element des periodischen Systems stellt nun unseren an die Spitze dieser Ausführungen gestellten Satz vom Träger eines Bandenspektrums auf eine harte Probe: Als einatomiges Edelgas vermag nämlich das Helium trotzdem ein typisches Bandenspektrum auszusenden. Wollen wir also die heute allgemein anerkannte Deutung eines Bandenspektrums als ein Molekülspektrum auch hier noch beibehalten, so müssen wir notgedrungen annehmen, daß angeregte Heliumatome sehr wohl zeitweise zu Molekülen zusammentreten können, bei deren Zerfall dann ein Bandenspektrum emittiert wird. Dieses von Goldstein entdeckte Spektrum ist nun von W. E. Curtis, (16), mit großer Dispersion neu aufgenommen, ausgemessen und teilweise auch in Serien dargestellt worden. Ferner sucht A. Kratzer, (61), auf Grund der Messungen von Curtis das Spektrum zu analysieren. Alle Banden des Systems sind zwar noch nicht bekannt, doch konnte A. Fowler, (27), seinerzeit die Banden bei $\lambda\lambda$ 4650, 3680, 3350, 3200, 3120, 3070, 3035, 3010, 2995 zu einer sogenannten Hauptserie, die Banden bei $\lambda\lambda$ 5130, 4000, 3630, 3460 zu einer Nebenserie zusammenfassen und wählte für die Darstellung der Serien eine Linienserienformel mit der Rydberg-Konstanten [s. auch Nicholson, (86)]. Dies wäre nun bis heute der einzige Fall, wo für ein Bandenspektrum eine derartige Formel anwendbar wäre. Da damals aber der Serienaufbau der einzelnen Banden noch unbekannt war, so wäre eine erneute Untersuchung dieser Seriendarstellung von großem Interesse, denn auch die Kombinationsbeziehungen der Gl. (4) lehren uns, daß die Banden $\lambda\lambda$ 4650, 3680, 3330 bzw. $\lambda\lambda$ 5130, 4000, 3650, 3460 einen Term, in diesem Falle also den Anfangsterm, gemeinsam haben müssen. Ferner besitzen noch die in das obige System nicht hereinpassenden Banden $\lambda\lambda$ 6400, 4546 und 5730 einen Term, nach Kratzer diesmal den Endterm, gemeinsam. Bande λ 5730 ist aber nach Violett abschattiert (die übrigen alle nach Rot), so daß sie wohl sicher einem anderen Bandensystem angehört. Auch bei den anderen Banden sind sonst keine weiteren Beziehungen gefunden worden, die auf eine Zusammengehörigkeit hindeuten könnten. Jede vollständige Bande besteht nun aus je sechs Serien, die Curtis mit R, R', Q, Q', P, P' bezeichnet und

deren Anordnung etwa dem Typus I entsprechen würde, nur daß hier die Doppelserien nicht von einem Punkt aus divergieren, sondern um etwa den halben Linienabstand gegeneinander verschoben sind (vgl. hierzu auch die Sauerstoffbanden). Auf Grund der Kombinationsbeziehungen (Gl. 4) und der gemeinsamen Störungen gehören aber jedenfalls die Serien R und P' bzw. R' und P zusammen. Sämtliche 6 Serien konnten jedoch nur bei λ 5730 beobachtet werden, während bei den anderen Banden einige Zweige fehlen oder wenigstens wegen zu geringer Intensität nicht gemessen wurden. Hier blieb denn wegen Fehlens der fraglichen Kombinationsbeziehungen (s. unten) die Stellung des Q-Zweiges noch unsicher. Um nun bei der Bande λ 5730 allen Kombinationsbeziehungen gerecht zu werden, war Kratzer, (61), gezwungen „viertel" Quantenzahlen $(m \pm \frac{1}{4})$ einzuführen und gleichzeitig „halbe" Quantensprünge $m \to m \pm \frac{1}{2}$ zuzulassen. Dies läßt sich nun m. E. zwangloser durch die Annahme deuten, daß jede zweite Linie sich wegen zu geringer Intensität der Beobachtung entzieht, bei der Linienzählung also jede zweite Linie übersprungen worden ist. Diese Annahme ist deshalb wahrscheinlicher, weil wir auch bei einer ganzen Reihe anderer Bandenspektren eine derartige Intensitätsanomalie in der Linienfolge (vgl. z. B. Stickstoff) vorfinden. Die vier in der Bande λ 5730 beobachteten Kombinationsbeziehungen von der Art der Gl. 3 lassen sich dann ohne Schwierigkeiten aus dem Termansatz

$$\left.\begin{aligned} R(m-1) &= F_1(2m) - f_1(2m-1), \\ R'(m) &= F_2(2m+1) - f_2(2m), \\ Q_1(m) &= F_1(2m) - f_2(2m), \\ P'(m) &= F_1(2m) - f_1(2m+1), \\ P(m+1) &= F_2(2m+1) - f_2(2m+2), \\ Q_2(m) &= F_2(2m+1) - f_1(2m+1) \end{aligned}\right| \quad (5)$$

ableiten. Derartige Interkombinationen von $F_2(m)$ mit $f_1(m)$ bzw. $F_1(m)$ mit $f_2(m)$ bei den Q-Zweigen werden wir aber jetzt stets bei allen Banden finden, die mehrere Q-Zweige besitzen.

Die Existenzmöglichkeit von unstabilen Molekülen in Edelgasen hat bereits schon zu Hypothesen über das Auftreten derartiger Banden in den Sternen geführt. So deuten z. B. Lemon, (64), und Plaskett, (92), die in Sternnebeln beobachteten Linien unbekannten Ursprunges als Bandenlinien einer Heliumverbindung und demzufolge ordnen sie diese Linien in Bandenserien ein. Bei der Ungenauigkeit der Ausmessungen von schwachen Sternspektra halte ich aber diese Deutungen noch für zu wenig gesichert.

Die erste Gruppe des periodischen Systems. Auch die Alkalimetalle müssen, obwohl sie im Dampf größtenteils einatomig sind, zeitweilig Moleküle bilden können, denn sie zeigen alle überaus linien- und kantenreiche Absorptionsspektra, die auch fast sämtlich in Fluoreszenz beobachtet worden sind (neuerdings wieder untersucht von Mc Lennan und Ainsle, (67), K, Rb, Cs). Ja es sollen sogar auch heterogene Moleküle, etwa Verbindungen wie NaK, möglich sein mit eigenen nur ihnen typischen Bandenspektra [Barrat, (4), Newmann, (85), Smith, (102)], doch sind hier weitere Versuche abzuwarten. Es ist nämlich noch von keinem Spektrum das vollständige Bandensystem bekannt oder auch nur annähernd in ein Kantenschema eingeordnet worden, auch die Auflösung der Banden stößt auf große Schwierigkeiten. Zwar untersucht H. G. Smith, (102), eine Anzahl von Banden des Na, K und NaK, findet auch in jeder Bande drei oder vier Serien, die er als P-, Q- und R-Zweige deutet und berechnet die verschiedenen Trägheitsmomente, doch reicht die Auflösung noch nicht hin, um die Struktur der Banden festzulegen und sichere Kombinationsbeziehungen aufzustellen. R. W. Wood, (113), hat hier wohl als erster eine für die Serienforschung der Banden sehr geeignete Methode angewandt, welche beim Jod z. B. schon von Erfolg gekrönt war: Regt man nämlich die Fluoreszenzspektra mit monochromatischem Lichte an, so kann das betreffende Molekül nur in einen durch die Anregungslinie ganz bestimmten Anfangszustand gehoben werden, folglich kann es bei der dann folgenden Fluoreszenzemission auch nur aus jeder Bande einer Längsserie (gleicher Anfangszustand, verschiedene Endzustände) höchstens drei Linien entsprechend den Rotationsänderungen $m \begin{cases} m+1 \\ m \\ m-1 \end{cases}$ emittieren, so daß durch diese Auslese das Spektrum ganz erheblich vereinfacht wird. Die Schwierigkeiten liegen hier nur in der geringen Lichtstärke derartiger „Resonanzspektra" und in der Tatsache begründet, daß starke monochromatische Anregungslinien in der Regel schon mehrere der feinen Absorptionslinien gleichzeitig überdecken, was schon wieder die Identifikation der Linien erschwert. R. W. Wood, (115), fand auf diese Weise beim Natrium Längsserien mit der Oszillationsfrequenz $\Delta\nu \sim 150\,\mathrm{cm}^{-1}$.

Von der Untergruppe der ersten Reihe ist nur das Kupferbandenspektrum von R. Frerichs, (28), vollständig analysiert worden, fast gleichzeitig mit ihm von E. Bengtsson, (7), der jedoch weniger Banden untersucht und das Kantenschema nicht ganz richtig angibt. Das

Spektrum kann als typischer Repräsentant eines Bandenspektrums gelten, jede Bande enthält nur je einen R- und P-Zweig und die Abstandsfolge ist dabei so groß, daß das Spektrum mühelos bis zur Kante aufgelöst werden kann, wo denn das „Umklappen" des R-Zweiges (die Banden sind nach Rot abschattiert) charakteristisch hervortritt (s. Fig. 2 der Tafel). Eine an den höheren Seriengliedern noch beobachtete Aufspaltung muß auf Grund von theoretischen Überlegungen von Mulliken, (82), und Mecke, (74), als Isotopieeffekt der beiden Kupferisotopen gedeutet werden. Die Größe dieses Isotopieeffektes läßt dann, wie bereits erwähnt, auf eine Wasserstoffverbindung des Kupfers als Träger des Bandenspektrums schließen. Man ist nämlich heute immer mehr geneigt, derartige Spektra, die sich alle durch gute Auflösung der Kanten auszeichnen und nur bei Anwesenheit von Wasserstoff zu erscheinen pflegen, auf solche Hydridverbindungen zurückzuführen ungeachtet des Umstandes, daß vielleicht vom rein chemischen Standpunkte aus hiergegen Bedenken erhoben werden könnten. Wie aber schon alle bis jetzt angeführten Beispiele zur Genüge beweisen, ist die Frage nach dem wirklichen Träger eines Bandenspektrums heute in den meisten Fällen noch ein ungelöstes Rätsel. Bei allen Banden wird stets nur die

n' / n	0	1	2	3
0	**4280**	**4650**		
1	**4006**	**4328**	**4690**	4734
2	3777	**4063**	**4380**	
3			4124	

Verbindung als Träger angegeben, der auf Grund der Anregungsbedingungen die größte Wahrscheinlichkeit zukommt. Dies ist hier $Cu \cdot H$. Ich gebe nun im folgenden noch das Kantenschema[1]) und die „Nullinienformel" des Kupferspektrums an:

$$\nu_0 = 23311{,}15 + (1658{,}81\, n - 44{,}71\, n^2) - (1903{,}48\, n' - 37{,}18\, n'^2).$$

Wegen der übrigen Serienkonstanten verweise ich auf die zitierte Arbeit.

Von der zweiten Gruppe des periodischen Systems haben besonders die Banden der Halogenverbindungen durch ihre glänzende Erscheinung (es sind dies die Banden, die im Bogen der Effektkohlen erscheinen, vornehmlich die der Fluoridverbindungen) von jeher die Aufmerksamkeit erregt. Die Banden lassen sich wohl leicht in Kantenserien einordnen, die Richtigkeit dieser Serieneinordnung kann aber noch nicht einwandfrei erwiesen werden, da an eine Auflösung der feinen Banden mit den heutigen spektroskopischen Mitteln nicht zu denken ist. Alle Bandensysteme zeigen gewisse Ähnlichkeiten miteinander und auf die Versuche hier Beziehungen zum Atomgewicht abzuleiten, habe ich bereits hingewiesen (17). Bei den sogenannten Metallbanden (Oxydbanden) ist es im wesentlichen bei den älteren Untersuchungen geblieben. Nur beim Be lassen sich jetzt nach Messungen von L. Glaser (36) u. a. die Kanten in Analogie zu anderen Spektren (z. B. Cyan, N_2) leicht in ein Kantenschema einordnen. Die Kantenformel dieses Schemas habe ich dann wie folgt berechnet:

$$\nu = 21231{,}6 + n\,(1354 - 8{,}9\, n) - n'\,(1465 - 12{,}7\, n').$$

Ein Serieninteresse haben auch hier zunächst nur die Hydridverbindungen des Mg und die der Untergruppe Zn, Cd, Hg erhalten, immerhin bleiben die Kenntnisse noch sehr lückenhaft. Das Kantenschema ist nämlich bei allen Elementen gänzlich unbekannt (für Hg s. die Tabelle), nur einige Banden sind untersucht worden, so von Heurlinger, (42), nach Messungen von Fowler die MgH-Banden bei $\lambda\lambda$ 5211 und 5622. Er findet je vier P-, Q- und R-Zweige, so daß wir hier den vollständigen Typus II einer Bande mit sogenannten Dublettserien vor uns hätten. Kombinationsbeziehungen aber, die sicherlich vorhanden sind, sind noch nicht aufgestellt worden. Von den Zn-, Cd-, Hg-Banden wurden auf ihre Struktur hin untersucht (E. Hulthén, (47, 48, 49), A. Kratzer, (60)) bei Zn die Banden $\lambda\lambda$ 4326 und 4270, bei Cd die Banden $\lambda\lambda$ 4510 und 4310, die beidemal den Endzustand gemeinsam haben, bei Hg die Banden $\lambda\lambda$ 4219, 4017, 3728, 3500, von denen $\lambda\lambda$ 4017, 3728 und 3500 gemeinsamen Endzustand, $\lambda\lambda$ 4219 und 4017 gemeinsamen Anfangszustand haben. Die Struktur der Banden ist dabei die des Typus I mit schnell zunehmender Trennung der Komponenten, ferner gehen die Serien beim Hg nicht von demselben Punkte aus. Damit bekommen die Banden große Ähnlichkeit mit den Heliumbanden, nur daß hier keine viertel Quantenzahlen[1]) auftreten und man nicht anzunehmen braucht, jede zweite Linie sei übersprungen worden. Demnach lassen sich die Kombinationsbeziehungen aller Banden aus dem Termansatz ableiten:

1) Die fettgedruckten Banden sind auf ihre Struktur hin näher untersucht worden.

1) Die Berechnungen von A. Kratzer sind hier m. E. nicht ganz zutreffend.

$$\left.\begin{aligned} R_1(m-1) &= F_1(m) - f_1(m-1),\\ R_2(m-1) &= F_2(m) - f_2(m-1),\\ Q_1(m) &= F_1(m) - f_2(m),\\ P_1(m+1) &= F_1(m) - f_1(m+1),\\ P_2(m+1) &= F_2(m) - f_2(m+1),\\ Q_2(m) &= F_2(m) - f_1(m). \end{aligned}\right| \qquad (6)$$

Auch hier bilden die Q-Zweige wieder Interkombinationen.

Dritte Gruppe. Beim Bor sind seinerzeit von Jevons, (53), zwei Bandensysteme ausgemessen worden, die dem Borstickstoff zugeschrieben werden, da sie bei Anwesenheit von aktivem Stickstoff erscheinen. Beide Systeme (die Banden sind alle nach Rot abschattiert) lassen sich leicht in zwei Kantenschemas einordnen. Da sie gut der Deslandresschen Formel gehorchen, gebe ich wegen der großen Zahl der Banden nur die beiden Kantenformeln an, wie ich sie aus den Messungen von Jevons, (53), berechnet habe:

$$\left.\begin{aligned} \nu &= 23650 + n(1250{,}3 - 11{,}5\,n) - \\ &\quad - n'(1871{,}9 - 11{,}5\,n'),\\ \nu &= 42885 + n(1268{,}9 - 10{,}2\,n) - \\ &\quad - n'(1871{,}9 - 11{,}5\,n'). \end{aligned}\right| \qquad (7)$$

Man sieht also, daß beide Systeme den Endzustand gemeinsam haben, somit auch der Träger bei beiden derselbe ist. Über die Struktur der Banden ist nichts bekannt, aber aus der Tatsache, daß alle Banden doppelt sind, schließt R. Mulliken[1], (81), hier auf einen Isotopieeffekt der beiden Borisotopen 10 und 11 und will auf Grund von theoretischen Überlegungen über die Größe der zu erwartenden Schwingungsfrequenz das Spektrum dem BO zuordnen (s. oben).

Auch das Aluminiumbandenspektrum läßt sich leicht in ein Kantenschema einordnen, das ich im folgenden wiedergebe:

n \ n'	0	1	2	3	4	5	6	7	8
0	4842	5079	5337	5615					
1	4648	4866	5102	5358	5635				
2	4470	4672	4888	5123	5370	5651			
3	4308	4494	4694	4909	5143	5394	5666		
4	4158	4330	4516	4715	—	5161	5409	5677	
5		4181	4352	4537	4736	—	5177	5422	5687
6			4202	4373	4557	4754	—	5192	5434
7				4223	4394	4576	4771	—	5205
8					4243	4412	4594	4788	—
9						4201	4430	4610	4801
10							4279	4463	4625

Es konnte durch eine neuere Untersuchung von Mörikofer (80), (38), welcher 71 Kanten[2] mißt, ganz wesentlich ergänzt werden. Die aus seinen Messungen berechnete Kantenformel lautet dann:

$$\nu = 20646{,}0 + n(866{,}1 - 4{,}0\,n) - \\ - n'(971{,}0 - 7{,}2\,n').$$

Über die Struktur dieser Banden läßt sich aber gar nichts aussagen, etwas mehr jedoch über die Banden des Aluminiumhydrids. Mörikofer mißt nämlich die drei nach Rot abschattierten Banden bei $\lambda\lambda$ 4241, 4353, 4066 und Stücke von λ 4586 genauer und findet in jeder derselben drei Serien, von denen zwei nach einer Kante zulaufen, die dritte aber eine zweite nach langen Wellenlängen zu gelegene Kante bildet. Da bei dieser Kante auch das Intensitätsminimum der beiden anderen Serien liegt, so handelt es sich offensichtlich um einen P-, Q- und R-Zweig, doch wird nicht der Versuch gemacht, hier Kombinationsbeziehungen aufzustellen. Diese ausführliche Arbeit enthält dann ferner noch eingehende Versuche über die Anregungsbedingungen der Aluminiumbanden und einiger anderer Bandenspektra, auf die hier aber nur hingewiesen sei.

Vierte Gruppe. Durch eine Fülle von Bandenspektra zeichnet sich nun der Kohlenstoff aus. Ich übergehe hier absichtlich die komplizierten Bandenspektra der zahlreichen Benzolderivate im Ultravioletten, da ihre Struktur noch zu unübersichtlich ist; daran ändern auch nicht

[1] Anmerkung bei der Korrektur. R. Mulliken gibt neuerdings in Nature **114**, 349, 1924 die folgenden Kantenformeln an:

$B^{10}O: \nu = \left\{\begin{matrix}23652{,}2;\ 23698{,}9\\ 23526{,}0;\ 23512{,}7\end{matrix}\right\} + n(1285{,}6 - 11{,}7\ n) - n'(1926{,}8 - 12{,}21\,n')$

$B^{11}O: \nu = \left\{\begin{matrix}23661{,}6;\ 23648{,}3\\ 23535{,}4;\ 23522{,}1\end{matrix}\right\} + n(1247{,}9 - 10{,}6\ n) - n'(1873{,}2 - 11{,}68\,n')$

$B^{10}O: \nu = (42874{,}6 - 0{,}19\,nn') + n(1304{,}6 - 10{,}43\,n) - n'(1927{,}9 - 12{,}66\,n')$

$B^{11}O: \nu = (42880{,}9 - 0{,}17\,nn') + n(1268{,}8 - 9{,}98\,n) - n'(1872{,}9 - 11{,}84\,n')$

Auch die Anregungsbedingungen sprechen mehr für BO als für BN.

[2] Um die Tabelle abzukürzen, sind die letzten 13 Kanten für $n' > 8$ und $n > 10$ weggelassen worden. Sie lassen sich aber leicht in das Schema einfügen.

n' / n	0	1	2	3	4	5	6	7
0	**5165**	**5635**	6188					
1	4737	**5129**	**5585**	6120				
2	4382	4715	5101	5541	6052			
3		4371	4697	—	5502	5999		
4			4365	4684	—	5473		
5					4673		5442	
6						4666		5423
7							4663	

viel die neueren Arbeiten von V. Henri, (39—41), der die Absorptionsbanden des Benzols und des Naphthalins in Deslandressche Serien einzuordnen versucht und eine Arbeit von P. Pringsheim, (97), der durch ein monochromatisch erregtes Resonanzspektrum Serienzusammenhänge herauszufinden versucht, leider aber ohne Erfolg. Einen guten Überblick über die verschiedenen dem Kohlenstoff zuzuschreibenden Bandenspektra, insbesondere über ihre Entstehungs- und Anregungsbedingungen geben R. T. Merton und R. C. Johnson, (78). Untersucht werden dort die sogenannten Kohlebanden (Teile des Swanspektrums), die Kohlenwasserstoffbanden ($C+H$-Banden), die bekannten Banden des Kohlenoxyds, ferner noch zwei weitere Kohlenoxydspektra, von denen das eine nur bei hohem CO-Druck erscheint, das andere hingegen bei äußerst geringem Partialdruck des CO (es ist dies das sogenannte Kometenschwanzspektrum), schließlich noch ein nach Rot abschattiertes Spektrum, welches aus Bandentripletts besteht und zur Erzeugung die Anwesenheit von Wasserstoff erfordert. Von diesen Spektren sind nun einige auch schon auf Serienaufbau hin untersucht worden. Ich gebe zunächst das Kantenschema der Kohlebanden an, welches durch Untersuchungen von T. Heurlinger, (42), bestätigt wird. Er ordnet nämlich die Linien einiger Banden der ersten und zweiten Längsserie in Serien ein, findet besonders auch eine Reihe von gemeinsamen Störungen, gibt aber noch keine Kombinationsbeziehungen an. Größtenteils sind dabei die Bonner Messungen von Komp und Leinen verwendet worden. Die Struktur der Banden ist die des Typus III, also sogenannte Triplettserien, wo aber die Tripletts noch in zwei Komponenten aufgespalten zu sein scheinen.

Einige Banden des Kohlenoxydspektrums werden von Hulthén, (50), gemessen und in Serien eingeordnet, ferner stellt er für diese Banden die Kombinationsbeziehungen der Gl. (2) auf. Da er aber in jeder Bande nur je einen R-, Q- und P-Zweig findet, so läßt sich über die wohl sicher vorhandene Feinstruktur der Linien nichts aussagen. Auf Grund dieser Kombinationsbeziehungen haben nun die Banden $\lambda\lambda$ 5607, 5198, 4835, 4510 der Bandengruppe „a" den Anfangszustand gemeinsam, so daß sie sich durch die Nullinienformel

$$\nu_0 = 22154{,}6 - n'(1487{,}05 - 14{,}85\,n')$$

darstellen lassen. Ebenso zeigt sich, daß die Bande 4394 der Gruppe „b" mit λ 4838 denselben Endzustand hat. Da ferner eine konstante Schwingungsdifferenz von 2080,8 zwischen den Banden der beiden Gruppen besteht, so ist auch die Gruppe „b" durch eine gleiche Formel

$$\nu = 24235{,}4 - n'(1487{,}05 - 14{,}85\,n')$$

darstellbar, der Anfangspunkt der Zählung von n liegt jedoch noch nicht ganz fest.

Bei den $C+H$-Banden sind von Hulthén, (47—49), und Heurlinger, (44), die Banden $\lambda\lambda$ 4300 und 3900 ausgemessen und eingeordnet worden. Auch Kratzer, (62), gibt auf Grund dieser Messungen eine Termdarstellung und berechnet noch die Serienkonstanten. Beide Banden gehören verschiedenen Bandensystemen an, die aber beide vollkommen unbekannt sind. Doch ist es immerhin wahrscheinlich, daß wenigstens beiden Banden der Endterm gemeinsam ist. Das Spektrum ist im Aufbau ganz der charakteristische Vertreter des Typus II: Bei λ 4300 treten alle zwölf Zweige auf, bei λ 3900 fehlen jedoch die 6 gestrichelt gezeichneten Zweige. Alle gefundenen Kombinationsbeziehungen lassen sich dann durch den folgenden Termansatz befriedigen [R. Mecke, (70)]

$$\begin{aligned}
P_1(m+1),\ & R_1(m-1) = F_1(m) - f_1(m+1), \\
& Q_1(m-1) = F_3(m) - f_1(m), \\
P_2(m+1),\ & R_2(m-1) = F_2(m) - f_2(m+1), \\
& Q_2(m-1) = F_4(m) - f_2(m), \\
P_3(m+1),\ & R_3(m-1) = F_3(m) - f_2(m+1), \\
& Q_3(m-1) = F_1(m) - f_2(m), \\
P_4(m+1),\ & R_4(m-1) = F_4(m) - f_1(m+1), \\
& Q_4(m-1) = F_2(m) - f_1(m).
\end{aligned}$$

Bei λ 3900 fehlen die Zweige, die die Anfangsterme $F_1(m)$ und $F_4(m)$ besitzen und hierdurch fallen auch die Kombinationsbeziehungen innerhalb der Bande fort. Die übrigen Bandenspektra des Kohlenstoffs sind kaum näher bekannt geworden. Erwähnt sei nur, daß die

erste negative Gruppe von Deslandres sich durch die Kantenformel

$$\nu = 45649 + n(1698{,}2 - 25{,}1\,n) - n'(2195{,}5 - 15{,}0\,n')$$

darstellen läßt (55).

Ein regeres Interesse haben aber in letzter Zeit die Bandenspektren des Siliziums gefunden. R. Mulliken, (83), kündigt eine Untersuchung des Spektrums von SiN an, dessen Nullinien sich durch die Formel

$$\nu_0 = 24786 + n'(268{,}6 - 4{,}55\,n - 0{,}15\,n) - n'(1338{,}5 - 12{,}10\,n)$$

und die Bandenlinien durch die Formel

$$\nu = \nu_0 \pm 2m\,(0{,}70 + 0{,}005\,n') + (0{,}062 - 0{,}005\,n')\,m^2$$

darstellen lassen sollen. Es werden stets eine starke und zwei schwache Banden zusammen beobachtet, die er den Isotopen Si 28, Si 29, Si 30 zuschreibt.

Das Bandensystem von SiO_2 läßt sich nach dem Kantenschema, welches W. Jevons, (54), für über 40 Kanten gibt, in die Kantenformel

$$\nu = 42643 + n(844{,}5 - 5{,}8\,n) - n'(1236{,}0 - 6{,}04\,n')$$

bequem einordnen. Weitere neuere Untersuchungen über Si-Banden, jedoch ohne Serienanalyse, liegen vor von C. Porlezza, (93—95) und A. del Campo, (12).

Cyanspektrum. Auf die Struktur der violetten Cyanbanden[1]) brauche ich hier nicht näher einzugehen. Nur der Vollständigkeit halber gebe ich das Kantenschema der bisher untersuchten Banden und die Nullinienformel gemeinsam mit der Kantenformel der roten Cyanbanden, die mit den violetten den Endterm gemeinsam haben, wieder.

$$\nu = 25799{,}77 + n(2243{,}88 - 20{,}25\,n) - n'(2055{,}64 - 13{,}75\,n'),$$

$$\nu = 14430 + n(1728{,}5 - 13{,}5\,n) - n'(2056{,}0 - 13{,}25\,n'),$$

n \ n'	0	1	2	3	4	5	6
0	3884	4216	4606				
1	3590	3872	4197	4578			
2		3586	3862	4181	4553		
3			3584	3855	4168	4532	
4					3850	4153	4515

Die roten Banden sind auch jetzt noch nicht näher untersucht worden, die violetten hingegen sind die Vertreter des Typus I. Fig. 1 der Tafel zeigt eine Photometerkurve der Bande λ 3883 in der Nähe der Nullinie mit der charakteristischen Störung von $P(60)$.

1) Vgl. A. Sommerfeld, Atombau u. Spektrallinien.

Die alte Streitfrage nach dem Träger dieses Spektrums läßt sich wohl heute dahin beantworten, daß das Spektrum sicher nicht dem Stickstoffmolekül allein zuzuschreiben ist. Die von Heurlinger und Kratzer vermutete Übereinstimmung der Serienkonstanten zwischen den roten Cyanbanden und den positiven Stickstoffbanden besteht nämlich nicht[1]), ferner scheint auch die Gegenwart von Kohlenstoff für das Erscheinen des Spektrums unbedingt erforderlich zu sein. An Arbeiten, die bei der Diskussion dieses Punktes in Kayser-Konen, Handbuch der Spektroskopie (S. 132) nicht mehr berücksichtigt werden konnten, seien erwähnt: E. Freundlich und E. Hochheim, (23), (reine Temperaturanregung im elektrischen Ofen), R. T. Birge, (8a), M. Toussaint, (105), R. Mecke, (70).

Die fünfte Gruppe. Wie der Kohlenstoff zeichnet sich auch der Stickstoff durch eine ähnliche Fülle von charakteristischen Bandenspektren aus. Zu erwähnen wären die vier positiven Gruppen, die negative Gruppe und einige Verbindungsspektra (NO, NH_2), von den das Cyanspektrum bereits berücksichtigt worden ist. Der Aufbau der ersten positiven Gruppe ist zwar noch gänzlich unbekannt (die Kernschwingungsfrequenzen des Anfangs- und Endterms sind hier von der Größenordnung 1620 und 1435, so daß die von Heurlinger, (43), angegebene Formel nicht zutrifft, s. oben Cyan), ebenso die dritte Gruppe, vielleicht ein Spektrum des NO (die von Deslandres untersuchte Bande 2370 enthält 8 Serien mit vier Kanten). Die zweite positive Stickstoffgruppe dürfte aber das Spektrum sein, welches heute in bezug auf Serienanalyse am vollständigsten untersucht worden ist. Die Arbeiten von R. Mecke, (70, 73), und P. Lindau, (66, 73), bringen die Ausmessung, Termdarstellung und Kombinationsbeziehungen von acht Banden der drei ersten Längsserien ($\lambda\lambda$ 3577, 3805, 4059, 3536, 3755, 3998, 3710, 3942), fast gleichzeitig erschien eine Untersuchung der fünf Banden $\lambda\lambda$ 3371, 3577, 3805, 3536, 3755 von E. Hulthén und G. Johansson, (52), und auch R. T. Birge (8a), kündigt eine Analyse der Bande 3371 an. Ich gebe im folgenden das durch diese Serienanalysen vollkommen gesicherte Kantenschema und in Fig. 4 der Tafel eine Reproduktion einer Bande mit den charakteristischen Tripletts wieder. Der Anfangsterm läßt sich zwar nicht in eine Desländressche Formel bringen, doch gehorcht der Endterm der Formel

$$\nu = \nu_0 - n'(1718{,}4 - 14{,}50\,n')$$
$$[\nu_0 = 29663 + f(n)]$$

1) Die fragliche Schwingungsfrequenz ist nicht 1728 wie bei den roten Cyanbanden, sondern $\sim$ 1435 (s. Stickstoff).

n \ n'	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
0	**3371**	**3577**	**3805**	**4059**	4344	4666						
1	3159	3339	**3536**	**3755**	**3998**	4269	4574	4917				
2	2977	3136	3309	3500	**3710**	**3942**	4201	4490	4814			
3	2820	2962	3116	3285	3469	3671	3894	4131	4416	4723		
4		2814	2953	3104	3267	3446	3642	3857	4094	4356	4648	4975

recht gut. Zu erwähnen wäre hier noch, daß die vierte positive Gruppe mit der zweiten diese Formel gemeinsam hat, für ν_0 braucht nämlich nur der Wert 44214 eingesetzt zu werden, um auch diese Gruppe gleich gut darzustellen.

Das Bandenspektrum der zweiten Gruppe ist ein Vertreter des Typus III, doch sind zum mindesten die beiden nach Violett zu gelegenen Triplettkomponenten R_1P_1 und R_2P_2 noch jede in ein enges Dublett aufgespalten, und zwar tritt hier die schon häufiger bemerkte wechselnde Intensitätsfolge in Erscheinung, bei der jede zweite Linie in der Serienfolge geschwächt ist, so daß bei den eben erwähnten Dubletts abwechselnd die brechbarere oder weniger brechbare Komponente die stärkere ist (vgl. die schematische Darstellung des Serienverlaufes in Fig. 4, unterer Teil).

Für alle fünf Komponenten des „Tripletts" sind nun die Kombinationsbeziehungen Gl. (4) erfüllt, ferner findet P. Lindau, (66), eine ganze Anzahl von Störungen, so in jeder Bande der ersten Längsserie eine Intensitätsanomalie, in den Banden der zweiten Längsserie sechs anomale Aufspaltungen der engen Dublettlinien, in Banden der dritten Längsserie wieder eine Reihe von Intensitätsstörungen. Auf die Formeldarstellung des Serienverlaufes ist bereits eingegangen worden.

Ganz analog wie bei den positiven Banden konnte die Serienuntersuchung auch bei den negativen Stickstoffbanden [M. Faßbender, (24)], durchgeführt werden. Auch hier hat sich auf Grund der Kombinationsbeziehungen Gl. (4) das bekannte Kantenschema bestätigt gefunden. Ich gebe es im folgenden wieder, die Deslandressche Kantenformel ist hier für Anfang und Endzustand gleich gut erfüllt. Für die Nullinien lautet sie

$$\nu = 25565{,}9 + n(2398{,}2 - 26{,}5\,n) - n'(2190{,}9 - 16{,}3\,n').$$

n \ n'	0	1	2	3	4	5	6	7
0	**3914**	**4278**	**4708**	5227				
1	3581	**3884**	**4237**	**4651**	5150			
2		3563	3857	**4199**	4599	5075		
3		3298	3548		4167	4554	5018	
4			3296				4515	4961
5								4485

Genauer untersucht wurden besonders die Banden $\lambda\lambda$ 3914, 4278, 4708, 3884, 4236, 4651, 4199. Fig. 3 der Tafel gibt ein Bild vom Aussehen dieser leicht auflösbaren Banden (3914). Es ist der Typus I der Cyanbanden: jede Linie ist in zwei in der Reproduktion allerdings kaum zu erkennenden Komponenten aufgespalten, auch hier fällt wieder der Intensitätswechsel in der Linienfolge auf, von dem der obere Teil der Fig. 4 eine schematische Darstellung gibt. Der plötzliche Sprung bei der Nullinie findet dabei in der angegebenen Zusammenfassung der Komponenten seine zwanglose Erklärung (s. oben). Banden der zweiten Längsserie weisen noch eine charakteristische Störung auf, die sich durch eine Reihe von aufeinanderfolgenden Linien hindurchzieht und sich in einer starken Verschiebung der nach Violett zu gelegenen Komponente zuerst nach Rot dann nach Violett zu, verbunden mit einer Intensitätsabschwächung äußert.

Serientheoretisch wichtig dürfte ferner für die Stickstoffbanden der experimentelle Nachweis von W. Wien, (111), sein, daß Kanalstrahlen, die die negativen Banden emittieren, im Sinne einer positiven Ladung abgelenkt werden, die Träger der positiven Banden jedoch sich neutral verhalten. Von den neueren Arbeiten, die sich auch mit den Anregungsbedingungen der Stickstoffbanden beschäftigen, erwähne ich hier die Untersuchung von W. Steubing und M. Toussaint, (106), (108), über den Einfluß von Edelgasen auf die Intensitätsverteilung in den Banden, ferner H. Kirschbaum, (57), P. Zeit, (116), L. u. E. Bloch, (9).

Über den Aufbau der übrigen Bandensysteme ist nichts Wesentliches bekannt geworden. W. B. Rimmer, (99), untersucht zwar Banden des Ammoniakspektrums, ohne daß man aber serientheoretisch etwas daraus schließen könnte. Über die Spektra der anderen Ele-

mente dieser Gruppe ist Neues nicht nachzutragen.

Die sechste Gruppe. Beim Sauerstoff sind mehrere Bandenspektra bekannt und in Serien eingeordnet worden, nämlich zwei Absorptionsspektra und ein Emissionsspektrum im Ultraviotten, während mir neuere Untersuchungen der negativen Sauerstoffbanden seit der Arbeit von Steubing nicht bekannt geworden sind. Ich behandle zunächst das von R. Runge, (100), untersuchte Emissionsspektrum im Ultravioletten. Es besteht aus einer großen Zahl von nach Rot abschattierten Banden zwischen $\lambda\lambda$ 2200 bis 4900, von denen Runge sieben genauer untersucht. Die Struktur ist ganz die des Cyantypus I (ohne die Q-Zweige), wo die Aufspaltung erst in den höheren Seriengliedern in Erscheinung tritt. Dabei gehorchen die Nullstellen der Banden der Formel

$$\nu = 33518{,}42 - n'(1316{,}31 - 11{,}49\,n'),$$

sie haben also alle den Anfangszustand gemeinsam. Dies müßte sich nun auch in den Kombinationsbeziehungen ausdrücken, doch gibt Runge nur die Serienkonstanten an. Rechnet man aber diese entsprechend um, so findet man in der Tat, daß für alle Banden mit großer Annäherung die Beziehung

$$R(m) - P(m-1) = 6{,}476\,(m - \tfrac{1}{4})$$

gilt; also wieder „viertel“ Quantenzahlen, wie das ja schon in den Serienformeln zum Ausdruck kommt, wo der R-Zweig nicht die direkte Fortsetzung des P-Zweiges, sondern etwa um die halbe Schwingungsdifferenz gegen diesen verschoben ist. Ob wir auch hier wie beim Helium annehmen müssen, jede zweite Linie ist bei der Zählung überschlagen worden, läßt sich sicher noch nicht entscheiden, aber wir finden dieselbe Erscheinung bei den atmosphärischen Sauerstoffbanden, d. h. den fünf Banden, die die Fraunhoferschen Linien terrestrischen Ursprunges A, B, α, α', α'' hervorrufen. Auch diese Banden lassen sich alle in die Deslandressche Formel

$$\nu_0 = 13117{,}6 + n(1418{,}86 - 14{,}05\,n)$$

einordnen, sie gehen also sämtlich zu demselben Endzustand des Moleküls über. Die Dublettserien können als Typus I gedeutet werden, da aber beide Serien des R- bzw. P-Zweiges nicht von derselben Nullstelle ausgehen, so sind die beiden Komponenten schon von vornherein beträchtlich getrennt. Auch hier bilden dann die R-Zweige nicht die direkten Fortsetzungen der P-Zweige, doch findet man aus den von Heurlinger, (42), mitgeteilten Serienkonstanten der R- und P-Zweige die durch Ausmerzung des Anfangszustandes notwendigerweise für alle Banden identischen Kombinationsbeziehungen recht gut erfüllt:

$$R_1(m) - P_2(m) = 11{,}60\,(m + \tfrac{1}{4}) - 0{,}008\,(m + \tfrac{1}{4})^2,$$
$$R_2(m) - P_1(m) = 11{,}55\,(m + \tfrac{1}{4}) - 0{,}008\,(m + \tfrac{1}{4})^2.$$

Es gehören also der R_2- und P_1-, bzw. R_2- und P_1-Zweig zusammen.

Hier scheint nun wieder meines Erachtens die Annahme einer Intensitätsanomalie in der Serienfolge berechtigt zu sein, denn nach Lester, (s. (42)), schachteln sich genau zwischen den starken Absorptionslinien der P-Zweige noch sehr schwache Serien ein, die die Fortsetzungen der R-Zweige zu sein scheinen.

Ein weiteres Absorptionsspektrum des Sauerstoffs liegt im Schumanngebiet, wo aber die vorliegenden Aufnahmen noch nicht ausreichen, uns die Struktur zu enthüllen. Doch läßt sich nach den Messungen von L. u. E. Bloch, (10), eine Bandengruppe von 7 bis 8 Banden in die Kantenformel $\nu = 50046 + n(696 - 15\,n)$ zusammenfassen, die also einen gemeinsamen Endzustand dieser Gruppe andeutet. Eine weitere von E. Dudeaux und P. Jeantet, (22), gefundene Bandengruppe unterscheidet sich von der ersteren nur durch die konstante Schwingungsdifferenz — 1555, von dieser Größenordnung wäre demnach dann die Kernschwingungsfrequenz des Endzustandes. Bei allen Bandenspektra des Sauerstoffs liegt aber der Anfangspunkt der „n“-Zählung noch nicht fest, da nur Stücke von Längsserien, bzw. Querserien jedesmal bekannt sind. Da aber beide Absorptionsspektra, das im Roten als auch das im Ultravioletten, bereits bei niedriger Temperatur des Sauerstoffs in Absorption erscheinen, so kann man wohl mit Recht annehmen, daß beide Bandenspektra denselben Endzustand besitzen, zumal wir beim Jod einen ähnlichen Fall antreffen werden. Beziehungen zu dem Emissionsspektrum von Runge lassen sich jedoch nicht auffinden. Über ein weiteres Emissionsspektrum des Sauerstoffs im Ultravioletten s. R. C. Johnson, (56).

Wieder besser bekannt ist das Spektrum der Hydridverbindung vom Sauerstoff, die ultravioletten Wasserdampfbanden (Tafel, Fig. 5), obgleich es dort noch nicht gelungen ist, das Kantenschema aufzufinden. Untersucht sind lediglich zwei Banden von T. Heurlinger, (42), bei $\lambda\lambda$ 3064 und 3222 (nach Messungen von Grebe und Holtz) und von W. W. Watson, (110), bei λ 2811 und 2875 (mit Angabe einer weiteren Bande bei 3021, die auch W. Mörikofer, (80), findet). Struktur aller dieser Banden ist die der $C + H$-Bande 3900, also der Typus II, ohne die gestrichelt gezeichneten Zweige. Hierdurch

fallen ja auch wegen der Interkombinationen bei den Q-Zweigen die Kombinationsbeziehungen innerhalb einer Bande weg und die Verff. müssen sich dadurch im wesentlichen auf die Wiedergabe der Serieneinordnung beschränken. Ein Vergleich der vier Banden untereinander, um ihre gegenseitige Stellung im Bandensystem festzulegen, ist noch nicht durchgeführt worden. Auch in dieser Elementgruppe fehlt vorläufig noch eine genauere Kenntnis der Bandenspektra der übrigen Elemente. Besonders Schwefel zeichnet sich durch eine Reihe von kantenreichen Spektra aus.

Die Halogengruppe. Bei einem Rückblick auf die soeben behandelten Bandenspektra fällt es sofort auf, daß fast stets nur die Spektra der ersten Elemente einer jeden Gruppe genauer untersucht worden sind. In der siebenten Gruppe ist es nun das Element mit dem höchsten Atomgewicht, das Jod, dessen Spektra besser bekannt geworden sind, doch mag der Mangel an Untersuchungen bei den anderen Halogenen lediglich auf ihre große chemische Affinität zurückzuführen sein, denn nach Überwindung der experimentellen Schwierigkeiten läßt auch eine neue Aufnahme des Fluorspektrums von H. G. Gale und G. S. Monk, (30), die Analyse seines Bandenspektrums durchaus erfolgreich erscheinen und die genaueren Messungen bleiben hier abzuwarten. Beim Jod liegen eine ganze Reihe von Arbeiten vor, doch befassen sie sich in der Hauptsache nur mit den Anregungsbedingungen der einzelnen Spektra, die dieses Element sicher besitzt und die auch alle in Fluoreszenz erscheinen können. Am genauesten ist hier das im Gelb-Roten gelegene Absorptionsspektrum auf Serienstruktur hin untersucht worden. Zunächst hat R. W. Wood, (114)[1], mehrere Resonanzspektra des Jods aufgenommen, die erscheinen, wenn die Fluoreszenz durch monochromatisches Licht der grünen und der beiden gelben Quecksilberlinien angeregt wird. Wie schon bei den Alkalimetallen erwähnt wurde, muß auf diese Weise ein erheblich vereinfachtes Spektrum entstehen, welches nur höchstens 2 oder 3 Linien aus jeder Bande einer Längsserie enthalten kann. Die Deutung stößt aber bei der intensiven grünen Quecksilberlinie (nur diese lieferte hinreichend starke Resonanzspektra) auf einige Schwierigkeiten, da diese Linie 7 bis 8 feine Absorptionslinien des Joddampfes zu überlagern vermag. Dadurch entstehen bereits schon mehrere Linienserien, die sich nach Untersuchungen von R. Mecke, (69), zwar in ein einheitliches Gesetz zusammenfassen lassen, die aber noch nicht restlos gedeutet werden können. Im wesentlichen sind die Linienfolgen durch die Formel

$$\nu = 18307{,}5 - n'(213{,}67 - 0{,}592\,n' - 0{,}0021\,n'^2)$$

darstellbar und dieselbe Formel erhält man auch aus dem Absorptionsspektrum, wenn man von der Kante ausgeht, in der die grüne Quecksilberlinie liegt. Das Kantenschema, in das sich dann aber die 130 von R. Mecke, (71), gemessenen Kanten einordnen lassen, gehorcht dem Deslandresschen Kantengesetz nur unter Hinzunahme von höheren Potenzen:

$$\nu = 16462{,}7 + n(126{,}5 - 0{,}852\,n - 0{,}0033\,n^2) - n'(218{,}43 - 0{,}571\,n' - 0{,}0021\,n'^2).$$

Durch die Übereinstimmung mit dem Resonanzspektrum ist es zwar vollkommen gesichert, der Anfangspunkt der „n"-Zählung liegt aber noch nicht ganz fest. Um zu zeigen, daß im Gegensatz zum Spektrum mit markanten „Bandengruppen" (Cyan) hier jedesmal nur Bruchteile von Querserien mit mittleren Quantenwerten erscheinen, sind in Fig. 5 die gemessenen Kanten

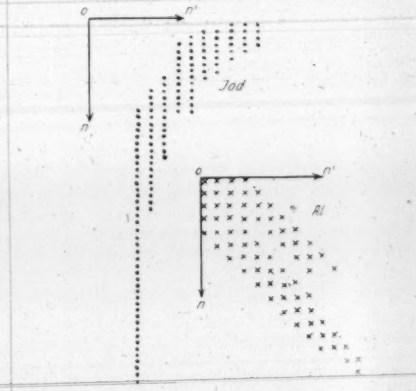


Fig. 5.

im Kantenschema des Jods (130 Kanten) und des Aluminiums (71 Kanten) nur durch Punkte angedeutet worden. Wir finden aber diese Intensitätsverteilung bei den Kantenserien einer ganzen Reihe von Bandenspektra (ich nenne die Alkalien, die Erdalkalien, P, Pb, S, O u. a.). In der Regel erschwert sie die Einordnung der Kanten in das richtige Schema sehr. Man nennt dann derartige Vielkantenspektra auch häufig „Pseudokantenspektra", dem Umstand nämlich Rechnung tragend, daß die Kanten bei größerer Dispersion leicht in dem Gewirr der Bandenlinien untertauchen. Daß aber nicht immer

1) Ausführliche Literaturangaben s. dort und bei 71, 96.

dieser Ausdruck glücklich gewählt ist, zeigt ein Beispiel aus dem Jodspektrum (Fig. 6 u. 7 der Tafel). Über den Aufbau dieser Jodbanden kann vorläufig noch nichts ausgesagt werden, wohl zeigen sich in jeder Bande Serien, die teilweise auch ausgemessen werden (R. Mecke, (71)), doch reicht die Auflösung in keinem Falle hin, um die Struktur der Banden zu enthüllen. Von den ultravioletten Banden des Jods untersucht O. Oldenberg, (89), das im Schumanngebiet gelegene Fluoreszenzspektrum näher und findet dort, wie ja zu erwarten war, eine Abstandsfolge der Banden, die ganz dem Resonanzspektrum im Roten entspricht, also ein Spektrum mit anderem Anfangszustand, aber mit den verschiedenen Endzuständen desselben absorbierenden Moleküls. Dispersion und Auflösungsvermögen (Quarzspektrograph) reichen leider nicht aus, um genauere Schlüsse ziehen zu können. An Arbeiten, die ferner noch die Anregung der verschiedenen ultravioletten Banden untersuchen, erwähne ich die von W. Steubing, (103, 104), W. Gerlach u. F. Gromann, (34, 35), O. Oldenberg, (89, 90), und K. Vogt u. J. Königsberger, (109), und muß wegen der anderen Arbeiten auf die dort zitierte Literatur verweisen. Für eine Zuweisung dieser Spektren (insbesondere interessiert hier ein Band bei 3460) zu bestimmten Trägern, die Oldenberg, (90), versucht, fehlen wie bei allen derartigen Betrachtungen noch die sicheren Beweise.

Da über Bandenspektra der achten Gruppe keine Arbeiten vorliegen, so kann ich mit dem Jod die Besprechung der einzelnen experimentellen Arbeiten beschließen und möchte am Schlusse nur noch den Gesamtüberblick über die erzielten Resultate in eine kleine Tabelle zusammendrängen, die folgendes enthält: Die erste Spalte gibt die Elemente an, die aller Wahrscheinlichkeit nach am Zustandekommen des betreffenden Bandenspektrums beteiligt sind; es folgen dann in den nächsten fünf Spalten die Serienkonstanten des Kantenschemas, soweit dieses sich in eine Deslandressche Formel darstellen läßt. K bedeutet hier, daß die Formel für die Kanten gilt, N jedoch für die Nullstellen. Die folgenden Spalten bringen die Abschattierungen der Banden (nach Rot oder nach Violett), den Typus der Struktur und die Anzahl der näher untersuchten Banden. Eingeklammerte Zahlen sollen andeuten, daß hier die vorliegenden Messungen noch nicht genügen, um die Struktur eindeutig festzulegen. Wegen der weiteren Serienkonstanten (Trägheitsmomente der verschiedenen Anfangs- und Endzustände) muß wegen Raummangels auf die Arbeiten verwiesen werden, welche in der letzten Spalte zitiert sind.

	Träger	ν_0	$+an$	$-bn^2$	$-a'n'$	$+b'n'^2$	Absch.	Typus	Anzahl d. unters. Band.	Bemerkungen[1])
1	*Al*	20646,0 (*K*)	866,1	4,0	971,0	7,2	R	—	—	80
2	*BO*	25650 (*K*)	1250,3	11,5	1871,9	11,5	R	—	—	53, 82a
3	„	42885 (*K*)	1208,9	10,2			R	—	—	53, 82a
4	*Be*	21231,6 (*K*)	1354	8,9	1465	12,7	R	—	—	30
5	*C*	19360 (*K*)	1772	22,0	1628	13,7	V	III	(4)	42
6	*C+*	45649 (*K*)	1698,2	25,1	2195,5	15,0	R	—	—	55
7	*CN*	25799,77 (*N*)	2143,88	20,25	2055,64	13,75	V	I	10	63
8	„	14430 (*K*)	1728,5	13,5	2050	13,3	R	—	—	43
9	*CO*	24235,4 (*N*)	(2080,8)		1487,05	14,85	V	?	4	47, 50
10	„	22154,6 (*N*)					V	II	1	
11	*CH*	23163,3 (*K*)	—	—	—	—	R	II	1	47—49, 62, 70
12	„	25715 (*N*)	—	—	—	—	V	I	2	47, 49, 51, 60, 63
13	*CdH*	22277,6 (*N*)	(1001)		—	—	R	I	7	28, 7
14	*CuH*	23311,15 (*N*)	1658,81	44,71	1903,48	37,18	R	I	7	
15	*He*	21506,3 (*K*)	—	—	(Rydberg-Formel)		R	I	10	27, 16, 86, 61
16	„	19475,2 (*K*)	—	—			R	I		
17	*HgH*	24972,8 (*N*)	2036,1	98,3	(1203)		V	I	4	47—49, 60, 63
18	*J*	16462,7 (*K*)	126,5	0,852	218,43	0,571	R	?	(5)	69, 71, 113
19	*MgH*	19333,9 (*N*)	—	—	—	—	V	II	(2)	42
20	*N* (2.)	29663 (*K*)	*f*(*n*)		1718,4	14,5	V	III	9	66, 70, 73, 52
21	*N* (4.)	44214 (*K*)	—	—	1718,4	14,5	V	—	—	43
22	*N+*	25546,6 (*K*)	2397,7	26,2	2187,1	16,1	V	I	7	24
23	*NO*	33518,42 (*N*)	—	—	1316,31	11,49	R	I	7	100
24	„	13117,6 (*N*)	1418,86	14,05	—	—	R	I	4	42
25	„	50046 (*K*)	696	15		(1595)	R	—	—	9, 22
26	„	36466 (*K*)	884,0	13,7	1827,1	16,6	R	—	—	56
27	*OH*	32422,7 (*N*)	—	—	—	—	R	II	4	42, 109
28	*SiN*	24786 (*N*)	268,6	4,55	1338,5	12,1	V?	?	5	83
29	*SiO*	42643 (*K*)	844,5	5,8	1230,0	6,04	R	—	—	54
30	*ZnH*	23263,6 (*N*)	(330)		—	—	V	I	2	47—49, 60, 63

[1]) Siehe Literaturverzeichnis.

Literaturverzeichnis.

1) H. S. Allen, Proc. Roy. Soc. London (A) **106**, 69, 1924; Ber. **6**, 60. H_2.
2) A. Bachem, Zeitschr. f. Phys. **3**, 372, 1920; Ber. **2**, 350. Zeemaneffekt von CN 3883.
3) S. Barrat, Proc. Roy. Soc. London (A) **98**, 40, 1920; Ber. **2**, 469. Ursprung der Cyanbanden.
4) —, Proc. Roy. Soc. (A) **105**, 221, 1924. *Na*, *K*.
5) Phil. Mag. (6) **46**, 627, 1923; Ber. **5**, 400. H_2.
6) K. Basu, Phil. Mag. (6) **46**, 417, 1923; Ber. **5**, 400. H_2.
7) E. Bengtsson, Zeitschr. f. Phys. **20**, 229, 1923; Ber. **5**, 464. *Cu*.
8) R. T. Birge, Astrophys. Journ. **55**, 273, 1922; Ber. **3**, 925. Intensitätsverlauf bei CN, N_2.
8a) —, Phys. Rev. (2) **23**, 294, 1924; Ber. **5**, 931.
9) L. u. E. Bloch, C. R. **170**, 1380, 1920; Ber. **2**, 241; C. R. **173**, 225, 1921; Ber. **3**, 633. Ursprung der N_2-Banden.
10) C. R. **158**, 1161, 1914; Fortschr. **60**, 2, 302. O_2.
11) N. Bohr, Medd. Nobelinstitut **5**, 1919; Ber. **1**, 143. H_2.
12) A. del Campo u. J. Estatella, Annales soc. española: Fis. Quim. **20**, 586, 1922; Ber. **5**, 464. SiO_2.
13) L. Citron, Ann. d. Phys. **73**, 470, 1924; Ber. **5**, 932. H_2.
14) W. F. Colby, Astrophys. Journ. **58**, 303, 1923; Ber. **5**, 709. *HCl*.
15) F. Croze, Ann. de Phys. **1**, 35, 1919. H_2.
16) W. E. Curtis, Proc. Roy. Soc. London (A) **101**, 38, 1922; Ber. **4**, 49; **103**, 315, 1923; Ber. **4**, 1246. *He*.
17) S. Datta, Proc. Roy. Soc. London (A) **99**, 436, 1921; Ber. **3**, 486. Fluoride der Erdalkalien.
18) —, Astrophys. Journ. **55**, 273, 1922; Ber. **3**, 1183. BeF_2.
19) —, ebenda **57**, 114, 1923; Ber. **4**, 890. N_2 (Elektr. Feld).
20) Deslandres u. D'Azambuju, C. R. **158**, 153, 1851, 1924.
21) G. H. Dieke, Konink. Akad. v. Wetenschappen. Amsterdam **33**, 300, 1924. H_2.
22) F. Dudaux et P. Jeantet, C. R. **173**, 581, 1921; Ber. **3**, 142. O_2.
23) E. Freundlich u. E. Hochheim, Zeitschr. f. Phys. **26**, 102, 1924; Ber. **5**, 1512. Ursprung d. CN Banden.
24) M. Faßbender, Zeitschr. f. Phys. **30**, 73, 1924; Ber. **6**. $N+$.
25) R. Fortrat, Ann. de Phys. (9) **19**, 81, 1923; Ber. **4**, 1203. C: 3872, Zeemaneffekt.
26) —, Journ. d. Phys. et le Radium (6) **4**, 20, 1923 u. 5, 20. 1924; Ber. **5**, 1512. H_2O: 3064, Zeemaneffekt.
27) A. Fowler, Proc. Roy. Soc. London (A) **91**, 208, 1915. *He*.
28) R. Frerichs, Zeitschr. f. Phys. **20**, 170, 1923; Ber. **5**, 636. *Cu*.
29) G. S. Fulcher, Phys. Rev. (2) **21**, 375, 1923; Ber. **4**, 1048. H_2.
30) H. G. Gale u. G. S. Monk, Astrophys. Journ. **59**, 125, 1924; Ber. **5**, 1159. *F*.
31) R. Gans, Zeitschr. f. Phys. **9**, 81, 1922; Ber. **3**, 1135. H_2.
32) E. Gehrke u. E. Lau, Ann. d. Phys. (4) **65**, 605, 1921; Ber. **3**, 1326. Gekreuzte Lummerplatten.
33) —, Berl. Ber. Nr. 24, 142, 1923; Ber. **5**, 781; Nr. 32 34, 453, 1922; Ber. **4**, 1049. H_2.
34) W. Gerlach u. F. Gromann, Zeitschr. f. Phys. **18**, 239, 1923; Ber. **5**, 122. *J*.
35) W. Gerlach, Zeitschr. f. Phys. **24**, 467, 1923; Ber. **5**, 1160. *J*.
36) C. H. Glaser, Ann. d. Phys. (4) **68**, 73, 1922; Ber. **4**, 50. *Be*.
37) L. Grebe u. H. Konen, Physik. Zeitschr. **22**, 546, 1921; Ber. **4**, 148. Isotopie d. *Pb*.
38) A. Hagenbach u. W. Mörikofer, C. R. Soc. suisse de phys. Bâle 1921; Ber. **2**, 1165. *Al*.
39) V. Henri, Journ. d. phys. et le Radium (6) 3, 181, 1922; Ber. **4**, 1613. C_6H_6.
40) —, C. R. **174**, 809, 1922; Ber. **3**, 1086. C_6H_6.
41) V. Henri u. H. Laszlo, Proc. Roy. Soc. London (A) **105**, 662, 1924; Ber. **6**, 140. $C_{10}H_8$.
42) P. Heurlinger, Diss. Lund 1918. CN, Mg. H_2, H_2O, $C+H$, O_2, C.
43) —, Zeitschr. f. Phys. **1**, 82, 1920; Ber. **1**, 1101. Theorie.
44) —, u. E. Hulthén, Zeitschr. f. wiss. Photogr. **18**, 241, 1919; Ber. **1**, 353. $C+H$.
45) G. Holst u. E. Oosterhuis, Proc. Amsterdam **23**, 727, 1921; Ber. **2**, 580. CN.
46) J. Huddleston, Phys. Rev. (2) **18**, 327, 1921; Ber. **3**, 1183. N_2.
47) E. Hulthén, Diss. Lund 1923. Die Kombinationsbeziehungen unter den Bandenspektren.
48) —, C. R. **173**, 524, 1921; Ber. **3**, 425. $C+H$, Zn, Hg.
49) —, Zeitschr. f. Phys. **11**, 284, 1922; Ber. **4**, 194. $C+H$, Hg, Zn, Cd.
50) —, Ann. d. Phys. (4) **71**, 41, 1923; Ber. **4**, 1200. CO.
51) —, u. E. Bengtsson, C. R. **175**, 422, 1922; Ber. **4**, 50. Cd.
52) —, u. G. Johansson, Zeitschr. f. Phys. **26**, 308, 1924; Ber. **6**, 61. N_2.
53) W. Jevons, Proc. Roy. Soc. London (A) **91**, 120, 1915; Fortschr. **71**$_2$, 319. BN.
54) —, ebenda **106**, 174, 1924. SiO_2.
55) — Phil. Mag. (6) **47**, 586, 1924. $C+$.
56) R. C. Johnson, Proc. Roy. Soc. London (A) **105**, 734, 1924. O_2.
57) H. Kirschbaum, Ann. d. Phys. (4) **71**, 289, 1923; Ber. **4**, 1203. N_2.
58) H. A. Kramers u. W. Pauli, Zeitschr. f. Phys. **13**, 351, 1923; Ber. **4**, 766. Molekülmodell.
59) H. A. Kramers, Zeitschr. f. Phys. **13**, 343 1923; Ber. **4**, 766. Molekülmodell.
60) A. Kratzer, Zeitschr. f. Phys. **13**, 82, 1923; Ber. **4**, 426. Hg, Zn, Cd.
61) —, ebenda **16**, 353, 1923; Ber. **4**, 1395. *He*.
62) —, ebenda **23**, 298, 1924; Ber. **5**, 1088. $C+H$.
63) — Ann. d. Phys. (4) **71**, 72, 1923; Ber. **4**, 1201. Theorie d. Feinstruktur.
63a) —, Zeitschr. f. Phys. **26**, 40, 1924; Ber. **5**, 1514.
64) H. B. Lemon, Nature **113**, 764, 1924; Ber. **5**, 1513. Spektrum d. Nebel.
65) P. Lindau, Zeitschr. f. Phys. **25**, 247, 1924; Ber. **5**, 1511. Ausmessungsmethode.
66) —, ebenda **26**, 343, 1924; Ber. **6**, 61. N_2.
67) J. C. Mc Lennan u. D. S. Ainsle, Proc. Roy. Soc. London (A) **103**, 304, 1923; Ber. **5**, 50. *A*, *Rb*, *Ca*.
68) J. Marschall, Proc. Edinburgh Soc. **42**, 247, 1922; Ber. **4**, 1100. H_2.
69) R. Mecke, Zeitschr. f. Phys. **7**, 73, 1921; Ber. **5**, 1162. *J*.
70) —, ebenda **28**, 261, 1924; Ber. **6**. Systematik d. Bandenspektren.
71) —, Ann. d. Phys. **71**, 104, 1923; Ber. **4**, 1202. *J*.
72) —, Physik. Zeitschr. **25**, 597, 1924; Ber. 6, 138. Intensitätsanomalien.
73) R. Mecke u. P. Lindau, Physik. Zeitschr. 25, 277, 1924; Ber. **5**, 1363. N (2. pos.).
74) R. Mecke u. R. Frerichs, Naturw. **12**, 812, 1924; Ber. **6**, 138. Isotopie d. *Cu*.
75) A. C. Menzies, Nature **110**, 876, 1922; Ber. **4**, 052. H_2.
76) P. R. Merton, Nature **104**, 406, 1919; Ber. 1, 1019. H_2.
77) —, Proc. Roy. Soc. London (A) **96**, 382, 1920; Ber. **2**, 838. H_2.
78) — u. R. C. Johnson, Proc. Roy. Soc. London (A) **103**, 383, 1923; Ber, **5**, 50. *C*.
79) — u. S. Barrat, Phil. Trans. **A. 222**, 369, 1922. H_2.
80) W. Mörikofer, Diss. Basel 1924. *Al*.
81) R. Mulliken, Nature **113**, 423. 1924; Ber. 5, 1160. Isotopie BN, SiN.
82) —, ebenda **113**, 489, 1924; Ber **5**, 1161. Isotopie *Cu*.
82a) —, ebenda **114**, 349, 1924. *BO*.
83) —, Phys. Rev. (2) **23**, 554, 1924; Ber. **5**, 1363. SiN.

84) A. L. Narayan u. D. Gunnaiya, Proc. Roy. Soc. London (A) **106**, 51, 1924. *Li.*
85) F. H. Newman, Phil. Mag. (6) **48**, 159, 1924. *NaK.*
86) J. W. Nicholson, Proc. Roy. Soc. London (A) **91**, 432, 1915; Fortschr. **71**$_{1,2}$, 307. *He.*
87) —, Nature **105**, 166, 1920; Ber. **1**, 1282. H_2.
88) K. F. Niessen, Ann. d. Phys. **70**, 124, 1923; Ber. **4**, 645. H_2.
89) O. Oldenberg, Zeitschr. f. Phys. **18**, 1, 1923; Ber. **4**, 1627. *J.*
90) —, ebenda **25**, 136, 1924; Ber. **5**, 1364. *J.*
91) W. Pauli jr., Ann. d. Phys. **68**, 177, 1922; Ber. **4**, 642. H_2.
92) H. Plaskett, Nature **112**, 392, 1923; Ber. **5**, 399. Nebellinien.
93) C. Porlezza, Lincei Rend. (5) **31** [2] 513, 1922; Ber. **4**, 767. *Si.*
94) —, Gazz. chim. ital. **53**, 215, 1923; Ber. **5**, 464. *Si.*
95) —, Lincei Rend. (5) **33** [1], 283, 1924. Ber. **5**, 1457. SiF_4.
96) P. Pringsheim, Zeitschr. f. Phys. **7**, 206, 1921; Ber. **3**, 103. *J.*
97) — u. A. L. Reimann, Zeitschr. f. Phys. **29**, 115, 1924; Ber. **6**, 144. C_6H_6.
98) O. W. Richardson u. T. Tanaka, Proc. Roy. Soc. London (A) **106**, 640, 1924; 663, 1924. H_2.
99) W. B. Rimmer, Proc. Roy. Soc. London (A) **103**, 696, 1923; Ber. **4**, 1620. NH_4.
100) C. Runge, Physica **1**, 254, 1921; Ber. **3**, 105. O_2.
101) A. Rubinowicz, Physik. Zeitschr. **18**, 187, 1917. H_2.
102) H. G. Smith, Proc. Roy. Soc. London (A) **106**, 400, 1924. *Na, K.*
103) W. Steubing, Ann. d. Phys. (4) **64**, 673, 1921; Ber. **2**, 1109. J_2.
104) —, Physik. Zeitschr. **22**, 507, 1921; Ber. **2**, 1361. J_2.
105) —, Zeitschr. f. Phys. **1**, 426, 1920; Ber. **1**, 1254. J_2.
106) — u. M. Toussaint, Zeitschr. f. Phys. **21**, 128, 1924; Ber. **5**, 635 N_2.
107) P. Tartakowsky, Zeitschr. f. Phys. **24**, 98, 1924; Ber. **5**, 1512. Theorie.
108) M. Toussaint, Zeitschr. f. Phys. **19**, 271, 1923; Ber. **5**, 564. N_2.
109) K. Vogt u. J. Koenigsberger, Zeitschr. f. Phys. **13**, 292, 1923; Ber. **4**, 835. J_2.
110) W. W. Watson, Astrophys. Journ. **60**, 145, 1924. H_2O.
111) W. Wien, Ann. d. Phys. (4) **69**, 325, 1922; Ber. **4**, 311. N_2.
112) M. Wolfke, Mitt. Phys. Ges. Zürich **19**, 94, 1919; Ber. **1**, 1298. H_2.
113) —, Physik. Zeitschr. **17**, 70, 1916.
114) R. W. Wood u. M. Kimura, Phil. Mag. **35**, 252 u. 326, 1918. J_2.
115) —, Physik. Zeitschr. **9**, 450, 1904. *Na.*
116) P. Zeit, Zeitschr. f. wiss. Photogr. **21**, 1, 1921; Ber. **2**, 1363. N_2.

Bonn, Physikal. Institut der Universität.

(Eingegangen 17. Dezember 1924.)

Nachtrag zu „Vorgänge an negativ geladenen Sonden und an Teilchen, die in Gasentladungen suspendiert sind".

Von Walter Dällenbach, Eduard Gerecke und Eugen Stoll.

Kurz nach Erscheinen unserer Mitteilung (Phys. Zeitschr. **26**, 10, 1925) sind wir aufmerksam geworden auf eine Veröffentlichung von Kossel, „Über die Erscheinungen an der Kathode selbständiger Gasentladungen" (Jahrb. d. Rad. u. Elektron. **18**, 326, 1921). In dieser Arbeit ist bereits ausführlich auseinandergesetzt, in welcher Weise der Kathodensprung vorgetäuscht sein kann. Unsere Beobachtung über zerstäubte Teilchen, die nach der Kathode zurückfliegen, bilden ein weiteres Argument für die von Kossel vertretene Ansicht, mit der wir einig gehen.

BESPRECHUNGEN.

J. Plassmann, Die Milchstraße. Mit einem Anhang über die Nebelstraße v. J. G. Hagen. Gr. 8°. 96 S. m. 3 Abb. u. 2 Tafeln. Hamburg, Henri Grand. 1924. M. 5.—.

Einer der besten Kenner der Milchstraße gibt in dem vorliegenden Band IV der Sammlung „Probleme der kosmischen Physik" eine zusammenfassende Darstellung unserer Kenntnisse des Milchstraßenphänomens und seiner Deutung, wobei der Hauptteil des Buches sich mit der Lage sowie der visuellen und photographischen Helligkeit des eigentlichen Milchstraßenbandes beschäftigt. Daneben sind die Untersuchungen über die räumliche Verteilung der Sterne im Milchstraßensystem sowie die kosmologische Stellung der Sternhaufen und Nebelflecke behandelt.

Im Anhang hat J. G. Hagen, der Direktor der Vatikanischen Sternwarte, eine Übersicht über die Beobachtung der dunklen Nebel außerhalb der Milchstraße (die Nebelstraße) und die Versuche der Erklärung dieser Erscheinung beigetragen.

A. Kopff.

A. Koerts, Atmosphärische Störungen in der drahtlosen Nachrichtenübermittlung. 150 S., 24 Abb. Berlin, M. Krayn. 1924. M. 10.—, geb. M. 12.—.

Das Buch, welches den 1. Band einer Sammlung „Die Hochfrequenztechnik in Einzeldarstellungen" bildet, enthält eine rein theoretische Untersuchung des Problems der Störungsbefreiung von Empfangsanlagen für drahtlose Telegraphie. Die Wahl des Titels ist insofern nicht ganz glücklich getroffen, als die atmosphärischen Störungen selbst hinsichtlich ihrer Form und namentlich hinsichtlich ihrer Ursachen keine eingehendere Behandlung erfahren. Die theoretischen Entwicklungen sind so ausführlich gehalten, daß das Werk geradezu als Lehr- und Übungsbuch für die Berechnung von Schwingungsaufgaben dienen kann. So werden z. B. im 1. Kapitel unter anderem die Grundzüge der komplexen Integration mitgeteilt. Die im einzelnen behandelten Fragen sind so gewählt, daß das Buch trotz seiner rein theoretischen Behandlungsweise dem praktisch tätigen Hochfrequenzphysiker und Radioingenieur in den Ergebnissen seiner Rechnungen wert-

volle Angaben bietet, die geeignet sind, vor erfolglosen Versuchen mit Schaltungen zur Störungsbefreiung abzuhalten. Besonders eingehend sind die Fragen behandelt, inwieweit eine Störungsbefreiung durch gekoppelte Systeme und durch Antennen mit Richtwirkung möglich ist. Das Interesse, das heute auf Grund des Rundfunks auch mit Hochfrequenzfragen weniger vertraute Kreise derartigen Empfangsschaltungen entgegenbringen, hat es mit sich gebracht, daß über diese Dinge manche unklare und unrichtige Ansichten sich verbreitet haben; hier ermöglicht das Buch in vielen Fällen die klare Entscheidung. Für den Praktiker wären als Ergänzung zu den rein theoretischen Ausführungen zahlenmäßige Angaben darüber erwünscht, inwieweit die theoretischen Forderungen zurzeit praktisch durchführbar bzw. bereits verwirklicht sind.

Mauz.

Horst v. Sanden, Praktische Analysis. Mit 32 Abbildungen. Zweite verbesserte Auflage. Band 1 des Handbuches der angewandten Mathematik. Herausgegeben von H. E. Timerding, Braunschweig. Verlag B. G. Teubner, Leipzig und Berlin 1923. XVI u. 195 Seiten.

Die Neuauflage der Praktischen Analysis ist gegenüber der alten um gut 20 Seiten inhaltsreicher, wenngleich der Verleger durch äußerst sparsame Platzausnutzung erreicht hat, daß die Zahl der Seiten nur um 10 größer geworden ist. Neben zahlreichen Änderungen und Zusätzen wurden neu aufgenommen Integrationsmethoden, die mit den Funktionswerten direkt operieren, ferner eine graphische und numerische Methode zur Behandlung ganzer rationaler Funktionen im komplexen Gebiet und eine zweite numerische Methode zur Integration gewöhnlicher Differentialgleichungen und zahlreiche Übungsaufgaben. Zu begrüßen ist weiter eine Tabelle für oft gebrauchte Näherungsformeln mit Angabe der Gültigkeitsgrenzen bei vorgegebener Genauigkeit. Der Verfasser hat auf 195 Seiten erstaunlich viel Stoff untergebracht, ohne die Klarheit der Darstellung zu trüben. Die Methoden der Nomographie sind gegenüber der alten Auflage ausführlicher, aber immer noch knapp besprochen, wohl mit Rücksicht auf den zur Verfügung stehenden Raum, ein Grund, der auch die eingehende Erläuterung der modernsten Rechenmaschinen und das Eingehen auf die partiellen Differentialgleichungen verbot. Der Rechenschieber wird sehr ausführlich besprochen und es werden viele praktische Winke gegeben, die das Handhaben des Rechenschiebers wesentlich erleichtern. Einige sehr schöne Aufgaben dienen zur Einübung der Methoden. Für die Berechnung algebraischer und transzendenter Funktionen sowie die Bestimmung ihrer Wurzeln werden viele graphische und numerische Methoden erläutert, die zum großen Teil einem Primaner einer höheren Schule durchaus verständlich sein dürften und die manchem Lehrer willkommenen Stoff zur Belebung des Unterrichts bei Besprechung dieser Dinge geben werden. Es wäre vielleicht erwünscht, die diesbezüglichen Kapitel III und IX aufeinander folgen zu lassen, bzw. beide zu einem Kapitel zu vereinigen. Statt der Antrageregel der Koeffizientenstrecken (Lillsches Verfahren) auf S. 56 unten und 57 oben würde ich folgende empfehlen: Zwei aufeinander folgende Koeffizientenstrecken mit gleichen Vorzeichen sind im Uhrzeigersinn aneinanderzufügen, mit ungleichen Vorzeichen im Anti-Uhrzeigersinn. Die Umkehrung ist auch richtig. Man braucht sich also nicht zu merken, daß gerade gleichbenannte aufeinander folgende Koeffizienten im Uhrzeigersinn liegen. Sind die Koeffizienten zum Teil gleich Null, so denke man sie sich einen Augenblick von Null verschieden, pos. oder neg., das ist gleichgültig, dann erkennt man leicht, wie die nächste von Null verschiedene Koeffizientenstrecke liegen muß. Die Vorzeichenregel für x auf Seite 56 oben mag manchem Leser unsympathisch sein wegen der Begriffe oben und unten, die auch bei den abgeleiteten Streckenzügen nicht ohne weiteres eindeutig definiert sind. Ich würde folgende Regel vorschlagen: Liegt bei pos. a_n der Schnittpunkt B_1 auf der Verlängerung der Strecke A_2A_2, dann hat x das gleiche Vorzeichen wie a_{n-1}, liegt B_1 auf der Strecke A_2A_2 selber, dann hat x das entgegengesetzte Vorzeichen wie a_{n-1}. Man hat also darauf zu achten, ob a_{n-1} durch das Produkt $a_n \cdot x$ verlängert oder verkürzt wird. Es wäre interessant gewesen, darauf hinzuweisen, daß das Verfahren unter III 3_2 ein Spezialfall des Rungeschen Verfahrens ist. (Diesen Nachweis hörte ich in einem Kolleg von C. Runge über graphische Methoden.) Betrachten wir eine ganze rationale Funktion mit reellen Koeffizienten

$$g(z) = a_0 + a_1 z + a_2 z^2 + \cdots a_n z_n.$$

und setzen wir $z = w \cdot i$, so folgt

$$g_1(w) = a_0 + a_1 i \cdot w - a_2 w^2 - a_3 i w^3 + \cdots + a_n i^n w^n.$$

$g_1(w)$ führt auf Streckenzüge wie auf Seite 55 und 57 und mit Bestimmung der Wurzeln von $g_1(w)$ sind auch diejenigen von $g(z)$ gegeben. Den rein imaginären Wurzeln von $g_1(w)$ entsprechen reelle Wurzeln von $g(z)$. Die Erweiterung des Verfahrens auf Seite 57 zur Bestimmung der komplexen Wurzeln ist dann auf Grund des Rungeschen Verfahrens evident.

Zu dem Rungeschen Verfahren vermißt man Beispiele. In den Kapiteln IV bis VI werden Interpolationsformeln besprochen sowie deren Anwendung für die numerische Differentiation und Integration. Außerdem wird die Gaußsche Integrationsmethode erläutert. Der Verfasser gibt sich stets Rechenschaft über die Genauigkeit der abgeleiteten Formeln. Jeder, der in der Praxis mit Integrationen zu tun hat, wird hier alles Wesentliche finden, was er braucht.

Man kann alle Interpolationsformeln, die der Verfasser angibt, zu einer allgemein gültigen Interpolationsformel zusammenfassen und diese direkt beweisen. Diese allgemeine Interpolationsformel umfaßt die Newtonsche, die Gaußsche, die Besselsche, die Stirlingsche und auch die auf Seite 71 angegebene Regel und gestattet eine kürzere Fassung des diesbezüglichen Stoffes.

In den folgenden Kapiteln wird die graphische Integration, die Approximation nach Kugelfunktionen und trig. Funktionen und die graphische Integration von gewöhnlichen Differentialgleichungen behandelt. Es wäre zu wünschen, daß die so sehr anschaulichen graphischen Integrationsmethoden in allen höheren Schulen Einlaß fänden.

Einige Druckfehler bzw. Unstimmigkeiten, die dem Anfänger das Studium des Buches unter Umständen erschweren könnten, seien noch erwähnt. Auf Seite 11, 5. Zeile von oben muß es heißen „für eine Reihe von Werten" statt Worten. Auf Seite 26, 8. Zeile von oben ist irrtümlich Stabskala statt Zungenskala geschrieben. Der erste Teil des Satzes „Die erste der Zahlen wird im Stellwerk eingestellt, während . . ." auf Seite 39, 13. Zeile von unten ist nach der vorgenommenen Änderung gegenüber der ersten Auflage sinnstörend. In der Tabelle für die Konstanten der Gaußschen Integrationsmethode auf Seite 97 sind

unter $n = 4$ für u_1, u_2, u_3, u_4 irrtümlich die halben Werte angegeben. Die dort angegebenen Werte sind also mit 2 zu multiplizieren. Auf Seite 111, 4. Zeile von oben muß es heißen „die für die Tangenten ..." statt „der für die Tg." — Auf Seite 177, 8. Zeile soll es offenbar heißen: Es zeigt sich jedoch, daß häufig die Rechenarbeit schwer zu bewältigen ist.

Das ist natürlich alles nicht von Belang und so sei dies wirklich nützliche inhaltsreiche Buch bestens empfohlen. Groeneveld.

Sir J. J. Thomson, O. M., F. R. S., The Electron in Chemistry. Gr. 8°. 144 S. m. 41 Fig. London, Chapman and Hall, Ltd. 1923. Sh. 10.6.

Dieses Buch eines Forschers, der seit Jahren bewußt an dem Angriff solcher physikalischer Probleme, die enge Beziehung zu Fragen des Atombaus haben, durch Versuch und theoretische Betrachtung teilgenommen hat, ist die Ausarbeitung von fünf 1923 am Franklin-Institut in Philadelphia gehaltenen Vorträgen. Die Vielseitigkeit seines Inhalts ist bezeichnend für die Art, die den Verf. auch schon in seinen älteren bekannten Schriften ähnlicher Natur charakterisiert. Er verfügt über eine außergewöhnlich ausgedehnte Kenntnis von Tatsachen sowohl physikalischer als chemischer Herkunft und eine bewundernswerte Fähigkeit dem Material interessante Züge zu entlocken, in ihm Parallelismen aufzuspüren und so durch eine ordnende und zuerst mehr qualitativ betonende Tätigkeit der nötigen strengeren Behandlung vorzuarbeiten. Dagegen wird vermieden die tieferliegenden Fragen zu berühren, die sich an die Erarbeitung einer vom allgemeineren Standpunkt befriedigenden Theorie des Atom- und Molekülbaus knüpfen und noch so weit von einer Lösung entfernt sind. Wenn ein Vergleich gestattet ist, so gleicht das Vorgehen Thomsons dem eines Mannes, der über die Gipfel eines unerforschten Gebirges ein verbindendes Netz sich zu werfen bemüht, aber nicht den Abstieg zu den Tiefen vornimmt, durch den sich allein die fundamentalen Zusammenhänge in ihrer tieferen Notwendigkeit erschließen lassen. Diese Art der Darstellung ist durch die Rücksicht auf das chemische Publikum, vor dem die Vorträge gehalten wurden, zweifellos noch begünstigt worden. Andererseits hat eben diese Rücksicht den Verf. veranlaßt wohl die meisten Probleme zu berühren, von denen sich der Chemiker eine atomistisch-physikalische Klärung erhofft.

Das erste Kapitel befaßt sich mit der Anordnung der Elektronen in den Atomen. Thomson stellt für die Kräfte zwischen einem positiven Kern und einem Elektron eine Formel auf, die der Überlagerung der Coulombschen Kraft und einer bei kleinen Entfernungen in Betracht kommenden Abstoßungskraft entspricht. Es wird so ein statisches Atommodell möglich und Thomson sucht zu zeigen, daß diese Gebilde Eigenschaften haben, die mit denen der chemischen Atome übereinstimmen. Hierzu gehören die Periodizität von Atomeigenschaften, z. B. der elektrochemischen Valenz; das Vorkommen von energetisch nur sehr wenig verschiedenen (allotropen) Formen von Atomen, die anormale Valenzbetätigung erkennen lassen; das Vorkommen bestimmter Ladungsträger in materiellen Strahlen; der Gang des Atomvolumens in der ersten Gruppe, des Ionisationspotentials und der Atomrefraktion, deren Beziehung zu der Atomgröße betont wird.

Kap. 2 bespricht die Möglichkeit der Vereinigung der Modelle zu Molekülen, zunächst von zwei gleichen Atomen. Diese Betrachtungen und überhaupt die über chemische Bindung im allgemeinen stellen sich in einer Form dar, die eng an die Entwicklungen von Lewis, Langmuir und ihrer Schule erinnern. Thomson prägt hier ein beherzigenswertes Wort: „Tatsächlich ist (theoretische) Chemie etwas mehr als Freihandzeichnen", doch ist er selbst der suggestiven Wirkung solcher Schemata, deren Wert wohl nur in der Anregung experimenteller Fragestellungen gesucht werden sollte, vielleicht öfter unterlegen als eine von einem scharf ökonomischen Standpunkt aus urteilende Kritik gutheißen kann.

Die folgenden Kapitel bringen Betrachtungen über typisch chemische Probleme, wovon an dieser Stelle nicht ausführlich die Rede sein soll. Man findet die meisten Schwierigkeiten der neueren theoretischen Chemie besprochen, soweit sie atomistisch von Bedeutung sind. Doch zeigt sich immer das Bestreben den Zusammenhang mit physikalischen Größen zu betonen und so finden die Probleme des Magnetismus und der Doppelschichten an Grenzflächen eingehende Besprechung. Kap. 5 handelt vom Bau der festen Körper.

Daß nicht nur die theoretischen Ansichten des Verf., sondern auch die Auswahl und Beurteilung experimenteller Ergebnisse stark subjektiven Einschlag tragen, soll zum Schluß ausdrücklich betont werden. Ein flüchtiger Blick in das Register bestätigt das leicht. Dem kritischen Leser wird diese Eigenart als Vorzug erscheinen können, doch wird für Leser naiverer Einstellung dies nicht immer der Fall sein, und außerdem wird hier wohl die erfreuliche Wirkung der Anregung nicht immer Schritt halten können mit einer durch den oft fast zu flüssigen Stil begünstigten Suggestion, daß die Vorstellungen des Verfassers eine weitergehende Lösung großer Problemkomplexe darstellen, als es der Verfasser selbst in seiner Einleitung in Anspruch nimmt.

Die Ausstattung des Buches muß als mustergültig bezeichnet werden. L. Ebert.

W. Skirl, Wechselstrom- und Leistungsmessungen. 2. umgearbeitete und erweiterte Auflage. gr. 8°. 248 S., 192 Abb. Berlin, J. Springer. 1923. Preis geb. M. 6.—.

Das vorliegende Buch ist, wie der Verfasser selbst im Vorwort betont, „aus der Praxis entstanden und für die Praxis bestimmt", d. h. es ist nicht als Lehrbuch für dieses Gebiet gedacht, sondern es stellt eine sehr klar und ohne theoretische Ausführlichkeit abgefaßte Anleitung zum Gebrauch der Wechselstrommeßinstrumente bei allen in der Praxis vorkommenden Meßmethoden dar. Allerdings beziehen sich alle Angaben ausschließlich auf die Instrumente der Firma Siemens und Halske, was zur Vereinheitlichung des Stoffes zwar beträchtlich beiträgt, bei der Verwendung in der Praxis aber bei dem Benutzer von Instrumenten anderer Herkunft ein ziemlich großes Abstraktionsvermögen voraussetzt, denn wenn auch die Instrumente anderer Firmen sich nicht prinzipiell, sondern nur konstruktiv von den geschilderten unterscheiden, so sind doch z. B. eine Reihe von Korrektionen durch die konstruktive Anordnung des Systems und der Schaltung bestimmt.

Das Buch kann dem Physiker, der sich bei Beherrschung der theoretischen Grundlagen mit der Meßtechnik der Wechselströme und Konstruktion der dazu gehörigen Instrumente, insbesondere der Verwendung der Meßtransformatoren, vertraut machen will, sehr empfohlen werden. Eine Anleitung, deren Angaben so schnell für den jeweils vorliegenden Fall verwend-

bar gemacht werden können, wird sich nicht leicht finden lassen.

Aus dem Inhalt: Meßgenauigkeit von Zeigerinstrumenten, Konstruktion von Prüffeld- und Laboratoriumsdynamometern, deren innere und äußere Schaltung, Konstantenbestimmung und Eigenverbrauch. Betriebsinstrumente: Elektrodynamometer, Hitzdrahtinstrumente, Drehfeldinstrumente, Dreheiseninstrumente, das Kreuzspulmeßwerk, Frequenzmesser und Drehfeldrichtungsanzeiger. Der Bau, Schaltung, Konstantenbestimmung, Meßfehler der Meß-, Strom- und Spannungstransformatoren. Im zweiten Teil: Allgemeines über die direkte, halbindirekte und indirekte Messung von Schein-, Wirk- und Blindleistung bei Einphasen- und Drehstrom, Leistungsmessungen bei sehr großen Phasenverschiebungen und bei Zweiphasenströmen, schließlich die Beschreibung von Wechselstromeichschaltungen.

In einem Anhang: Beschreibung des Baues und der Schaltungen der Präzisionsdrehspulinstrumente für Gleichstrom von 1 und 10 Ohm. A. Goetz.

G. Gehlhoff, Lehrbuch der technischen Physik für fortgeschrittene Studenten und Ingenieure. I. Band. 8°. 386 S. Mit 248 Abb. Leipzig, J. A. Barth. 1924.

Wenn der Gründer und Vorsitzende der Gesellschaft für technische Physik ein „Lehrbuch der technischen Physik" herausgibt, erregt dieses Buch schon deshalb ein besonderes Interesse, weil es eine Antwort auf die Frage gibt, welche die ersten Hefte der Zeitschrift für technische Physik beschäftigt hat: Was ist technische Physik? Das Buch bringt nicht eine neue Wissenschaft, sondern gibt einen Überblick über einzelne technische Wissenschaften physikalischer Richtung, die an technischen Hochschulen durch besondere Lehrstühle, wie z. B. „technische Mechanik", „technische Thermodynamik" vertreten sind. Die Kapitel, die diese Fächer behandeln, tragen Überschriften entsprechend dem physikalischen Inhalt wie in einem Lehrbuch der Physik und sind von Vertretern des betreffenden Faches bearbeitet (nach Art der sogenannten Gruppenvorlesungen an technischen Hochschulen).

Der vorliegende erste Band enthält folgende Kapitel:

I. Maße und Messen von G. Berndt.
II. Mechanik von L. Hopf und Th. v. Kármán.
1. Grundbegriffe und Grundsätze der Mechanik.
2. Dynamik starrer Systeme.
3. Elastizität und Festigkeit.
4. Hydromechanik.
5. Gleichgewicht und Bewegung von Gasen.
III. Akustik von W. Hahnemann und H. Hecht.
IV. Thermodynamik.
1. Wärmetheorie von Walther Meißner.
2. Thermometrie von Walther Meißner.
3. Kalorimetrie von Walther Meißner.
4. Wärmeausdehnung von Walther Meißner.
5. Wärmeleitung von Walther Meißner.
6. Änderung des Aggregatzustandes: Gase und Dämpfe von Walther Meißner.
7. Kraft- und Arbeitsmaschinen für flüssige und gasförmige Mittel von G. Flügel.
8. Kältetechnik von Edmund Altenkirch.
9. Explosionsvorgänge von R. Becker.

Nach einer kurzen, mit guten Figuren ausgestatteten, von Berndt verfaßten Darstellung der Meßmethoden der mechanischen Werkstätte geben Hopf und Kármán einen Überblick über das Gebiet der technischen Mechanik. Durch Beschränkung auf das Wesentliche und Fortlassen aller Zwischenrechnungen ist es den Verfassern gelungen, auf dem beschränkten Raum von 106 Seiten einen klaren Einblick in das umfangreiche Gebiet zu geben, Hahnemann und Hecht stellen auf 29 Seiten ihre rühmlichst bekannten elektro-akustischen Untersuchungen dar, die sich im wesentlichen auf die Unterwasserschallsignale beziehen. Andere elektro-akustische Apparate wie Telephon usw. sind hier nicht aufgeführt. Die Musikinstrumente sind nicht besprochen.

Die folgenden von Walther Meißner behandelten Kapitel führen auf einem Raum von 95 Seiten in die Thermodynamik ein und bringen ausführlich die thermometrischen und kalorimetrischen Meßmethoden mit vielen Tabellen. Die ausführliche Darstellung hat den Vorteil großer Klarheit. Andererseits ist aber zu bedenken, daß bei gleich ausführlicher Darstellung der übrigen Kapitel, z. B. der Mechanik, das Volumen des ganzen Werkes auf das Vielfache anwachsen würde. Das folgende von G. Flügel bearbeitete Kapitel über Kraft- und Arbeitsmaschinen macht uns auf 66 Seiten mit den thermodynamischen Vorgängen bei den verschiedenen Kraftmaschinen (das sind Dampfmaschinen, Explosionsmotoren, Dampfturbinen, Windräder usw.) und Arbeitsmaschinen (das sind Pumpen, Propeller, Ventilatoren usw.) bekannt. In dem folgenden Kapitel behandelt Edmund Altenkirch auf 43 Seiten die Kältetechnik. Im Vergleich zur Mechanik ist dieses Kapitel sehr ausführlich behandelt. Einen wesentlichen Raum beanspruchen umfangreiche Tabellen. Interessant sind die geistreichen neuen Verbesserungen der Ammoniak-Absorptionsmaschine des Verfassers. Das Buch schließt mit einem Kapitel über Explosionsvorgänge von R. Becker. Auf dem engen Raum von 10 Seiten zeigt der Verfasser, wie auch auf diesem Gebiete die exakte physikalische Denkmethode Fuß gefaßt hat.

Bei der Beurteilung des Buches muß man berücksichtigen, daß es keine leichte Arbeit ist, technische Einzelwissenschaften, die sich unabhängig voneinander entwickelt haben, gleichmäßig unter dem einheitlichen Gesichtspunkt: „Technische Physik" zusammenzufassen. Die Darstellung kann, wenn der Umfang des Buches nicht zu groß werden soll, naturgemäß nur eine gekürzte sein. Ein Literaturverzeichnis von Spezialwerken gibt bei einzelnen, leider nicht bei allen Kapiteln die Möglichkeit, sich über spezielle Fragen genauer zu orientieren. Die Behandlung des Stoffes ist überall streng wissenschaftlich, die Ausstattung mit Figuren gut.

Gaede.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: Für Mathematik: Dr. A. Walther an der Universität Göttingen, Dr. I. Wellstein an der Technischen Hochschule Karlsruhe, Dr. F. Krauss an der Technischen Hochschule Aachen.

In den Ruhestand: Die ord. Professoren an der Universität Kiel Geh. Reg.-Rat Dr. Conrad Dieterici (Physik), Geh. Reg.-Rat Dr. Paul Harzer (Astronomie) und Dr. Hermann Kobold (Astronomie).

Gestorben: Der frühere ord. Professor der Chemie und chemischen Technologie an der Technischen Hochschule Karlsruhe Wirklicher Geheimer Rat Dr. Carl Engler.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. F. Harms in Würzburg. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.

MAX KOHL A.-G.

Physikalische Apparate

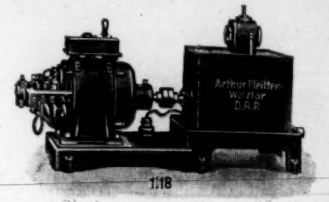
Mechanisch-Technische Lehrmodelle
Gaserzeugungs-Apparate
Spektrometer ✳ Stimmgabeln
Oelluftpumpen ✳ Funkeninduktoren
Gleitwiderstände ✳ Projektionsapparate
Experimentier-Schalttafeln
Laboratorienmöbel

Max Kohl A.-G. Chemnitz 4

Gründungsjahr 1876

Der Kauf von physikalischen Apparaten ist Vertrauenssache!

Pfeiffer's



1:18

Rotierende Öl-Luftpumpe D.R.P.

Hochvakuum-Pumpen, Vakua bis $^1/_{1\,000\,000}$ mm Hg.
Saugleistung bis 120 cbm per Stunde
Photometer aller Systeme
Öl-Prüfapparate, Schnellviskosimeter usw.
Funken-Induktoren bis 1000 mm Funkenlänge
Oscillographen

Arthur Pfeiffer
Wetzlar 8
Telegr. Vakupfeif. — Tel. 85 u. 86.

Quecksilber-Dampfstrahlpumpe
ganz aus Stahl D. R. P. angem.

1:20

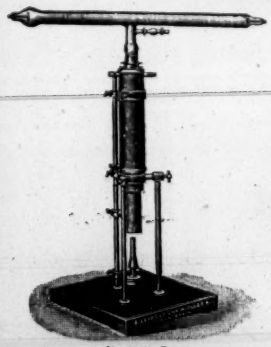
15 Liter bis zum Aussetzen jeder Entladung in 10 Sek. vom Vorvakuum ab.
Listen von Abt. H anfordern.

Vgl. Techn. Physik, 1922, Heft 12. Phys. Ztschr. 1922, pag. 463.

Neue Hochvakuum-Diffusions-Pumpe aus Metall

nach Prof. Gaede

D.R.P. und Auslandspatente


$^1/_{10}$ nat. Gr.

Saugleistung: 15 Liter per Sek.
Vorvakuum: 20 mm
„Vergl. Zeitschrift für Technische Physik, Jahrg. 1923, Nr. 10"

Alleinige Hersteller

E. Leybold's Nachfolger A.-G.
Köln a/Rhein, Brüderstr. 7

Sonderliste auf Wunsch

Für den Anzeigenteil verantwortlich S. Hirzel in Leipzig. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.